



TITLE:

飛灰堆積層による都市ごみ焼却排
ガス中の水銀除去機構の解明(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

高岡, 昌輝

CITATION:

高岡, 昌輝. 飛灰堆積層による都市ごみ焼却排ガス中の水銀除去機構の
解明. 京都大学, 2001, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2001-11-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r10810>

RIGHT:

飛灰堆積層による
都市ごみ焼却排ガス中の
水銀除去機構の解明

2001 年

高岡昌輝

飛灰堆積層による
都市ごみ焼却排ガス中の
水銀除去機構の解明

2001 年

高岡昌輝

目次

第1章 序論	1
1.1 概説	1
1.2 都市ごみ中の水銀の起源	3
1.2.1 都市ごみ	3
1.2.2 乾電池	5
1.2.3 蛍光灯	6
1.3 燃焼排ガス中水銀の除去技術	7
1.3.1 燃焼排ガス中の水銀濃度	7
1.3.2 電気集じん機	13
1.3.3 湿式ガス洗浄装置	14
1.3.4 バグフィルタ	15
1.3.5 活性炭吸着塔	15
1.4 水銀の規制値	16
1.4.1 環境大気	16
1.4.2 排ガス	18
1.5 本研究の目的および構成	19
第1章参考文献	21
第2章 飛灰中未燃炭素および活性炭が水銀除去に与える影響	34
2.1 はじめに	34
2.2 水銀ガスの発生方法の検討	34
2.2.1 概説	34
2.2.2 水銀ガスの発生方法および結果	36
2.3 飛灰による水銀除去実験	38
2.3.1 概説	38
2.3.2 実験方法	38
2.3.3 実験結果および考察	41
2.3.4 まとめ	48
2.4 活性炭による水銀除去実験	49
2.4.1 概説	49
2.4.2 実験方法	49
2.4.3 実験結果および考察	50
2.4.4 塩化第二水銀除去機構のモデル化	62
2.4.5 まとめ	69
2.5 模擬飛灰を用いた水銀除去機構の解明	69

2.5.1	概説	69
2.5.2	実験方法	70
2.5.3	実験結果	71
2.5.4	飛灰堆積層における水銀除去機構に関する考察	79
2.5.5	まとめ	81
2.6	おわりに	82
	第2章参考文献	84
第3章 硫化物による水銀除去		89
3.1	はじめに	89
3.2	飛灰構成物質による水銀除去特性	89
3.2.1	概説	89
3.2.2	実験方法	90
3.2.3	実験結果および考察	91
3.2.4	まとめ	103
3.3	他の硫化物との反応性に関する検討	103
3.3.1	概説	103
3.3.2	実験方法	104
3.3.3	実験結果および考察	105
3.3.4	まとめ	114
3.4	おわりに	115
	第3章参考文献	117
第4章 実焼却排ガスにおける活性炭噴霧が水銀除去に及ぼす影響		120
4.1	はじめに	120
4.2	テストバグフィルタによる活性炭噴霧実験	121
4.2.1	実験方法	121
4.2.2	実験結果および考察	122
4.3	バグフィルタ実機における活性炭噴霧実験	132
4.3.1	実験方法	132
4.3.2	実験結果および考察	133
4.4	おわりに	137
	第4章参考文献	139
第5章 乾式還元プロセスを用いた水銀連続分析計に関する研究		141
5.1	はじめに	141
5.2	乾式還元部への影響因子の同定	142

5.2.1	概説	142
5.2.2	実験方法	142
5.2.3	実験結果および考察	147
5.2.4	まとめ	154
5.3	X線光電子分光分析を用いたスズ表面での反応機構の解明	155
5.3.1	概説	155
5.3.2	分析方法	155
5.3.3	分析結果および考察	160
5.3.4	まとめ	169
5.4	おわりに	170
	第5章 参考文献	172
	第6章 結論	174
	謝辞	180
	Appendix I ラプラス変換による誘導	
	関連発表論文リスト	

第1章 序論

1.1 概説

都市人口の増加、都市機能・活動の高度化にともない、都市におけるごみの発生量は年々増加の一途をたどっている。わが国では減容化や衛生面の観点から焼却処理の割合が非常に高く、環境問題に対する意識の高まりからそれらの処理施設には環境保全に対する十分な配慮が求められている。都市ごみ焼却施設については、以前から指摘されつづけている問題として、排出されるガスによる大気汚染があげられる。都市ごみ焼却施設より排出される大気汚染物質のうちばいじん、硫黄酸化物、塩化水素、窒素酸化物については従来から排出規制がとられており、最近ではダイオキシン類が新たに2000年1月から法的に規制されるようになった^{1,2)}。都市ごみ焼却施設からの排ガスには重金属も含まれており、その中でも水銀は他の重金属と比べて毒性が強く、揮発性が高いことから排出源での排出抑制対策が望まれている。

都市ごみ焼却からの水銀の排出については、1983年に廃乾電池に含まれる水銀が大きな社会問題となった際に注目された。しかし、厚生省は衛環第102号「処理困難な廃棄物対策について」（1985年7月24日付）において一般ごみに含まれる使用済み乾電池は、他のごみと合わせて処理しても問題なく、現行法制度の遵守が図られれば、特段の措置を講ずる必要はないという考え方を示し、特別な対策を指導しなかった。これに対して、異論・反発が続き、一部の自治体は現時点で取り得る現実的対応策として乾電池の分別回収を始めた³⁾。その後、代替物質の開発や腐食防止剤の改良が進み、乾電池の水銀使用量は年々減少し、都市ごみ焼却排ガス中の濃度も低減傾向を見せたことから、大気汚染防止法による水銀の規制値は定められなかった。さらに、都市ごみ焼却においては新たにダイオキシン類の排出問題が脚光を浴びるようになり、水銀の排出問題は沈静化された。

しかしながら、水銀は環境大気中へ排出されると一旦大気中に貯留されるため、特定の水銀発生源を持たずとも大気から直接あるいはその周辺の流域に沈着した水銀が水環境へ流入する^{4,5)}。流入した無機水銀は様々な変化を受け、有機水銀として生物濃縮されることから、地球規模的な問題として取り上げられるようになっていく。最近のEPAの報告によるとアメリカ合衆国では水銀排出インベントリーが作成され、Table 1.1に示すように1994年～1995年にかけての1年間で約158トンの水銀が放出され、そのうち人為的起源においては石炭火力、医療廃棄物焼却、都市ごみ焼却からなどの燃焼過程から排出される環境大気濃度への寄与は87%と見積もられている⁶⁾。これらの知見から、欧米では都市ごみ焼却炉排ガスに含まれる水銀が、従来からのばいじん、塩

化水素やその他の物質に加え規制対象とされている⁷⁻⁹⁾。現在では特に、米国においてEPAの報告を機に石炭火力発電プラントからの水銀の排出が問題化しており、都市ごみ焼却施設よりも各段に排ガス中濃度の低い石炭火力プラントに対しても規制が2004年12月までにはなされようとしている¹⁰⁾。日本においても、有害大気汚染物質のうちの優先取組物質の一つとして水銀およびその化合物が取り上げられ¹¹⁾、可能な限り人為的な発生源から環境中への排出を低くすべきであることが提言されている。

燃焼排ガスからの水銀除去の難しさは、その揮発性が非常に高いために、温度低下による凝縮や単なる物理的な吸着のみでは不十分な除去率しか得られないことである。最近ではダイオキシン類がこれまで代表的な排ガス処理装置のひとつである電気集じん機中で再合成されることが指摘され¹²⁻¹⁴⁾、これを契機に排ガス処理体系が変化し、都市ごみ焼却炉においてはバグフィルタを中心とした排ガス処理システムの導入が盛んになってきた。バグフィルタは、電気集じん機に比べるとダストの集じん効率が高く、ダイオキシン類、重金属等の微量有害物質を高効率に除去できるほか、乾式/半乾式酸性ガス処理装置との組み合わせにより酸性ガスとの反

応装置としての利用が期待できる。排ガス中の水銀除去技術については湿式法では高効率除去が可能であるが、バグフィルタによる水銀除去は実炉による実証実験によっ

Table 1.1 Estimates of 1994-1995 National Mercury Emission Rates by Category in United States⁶⁾

Sources of mercury	Emission Rate (tons/yr)	% of Total Inventory
Area sources	3.4	2.2
Lamp breakage	1.5	1.0
General laboratory use	1.1	0.7
Detal preparations	0.7	0.4
Landfills	0.08	0.1
Point sources	154.7	97.8
Combustion sources	137.7	86.9
Utility boilers	51.8	32.8
Municipal solid waste incinerators	29.6	18.7
Commercial/industrial boilers	28.4	17.9
Medical waste incinerators	16.0	10.1
Hazardous waste combustors	7.1	4.4
Residential boilers	3.6	2.3
Sewage sludge incinerators	1.0	0.6
Wood fired boilers	0.2	0.1
Crematories	<0.1	0.0
Manufacturing sources	15.6	10.0
Chlor-alkali	7.1	4.5
Portland cement	4.8	3.1
Pulp and paper manufacturing	1.9	1.2
Instruments manufacturing	0.5	0.3
Secondary Hg production	0.4	0.3
Electrical apparatus	0.3	0.2
Carbon black	0.3	0.2
Lime manufacturing	0.1	0.1
Primary lead	0.1	0.1
Primary copper	<0.1	0.0
Fluorescent lamp recycling	<0.1	0.0
Batteries	<0.1	0.0
Miscellaneous sources	1.4	0.9
Geothermal power	1.4	0.9
TOTAL	158	100

てさまざまな研究がなされているにもかかわらず、高効率除去技術はいまだ確立されていないのが現状である。その一因にはバグフィルタ内での飛灰堆積層における水銀の除去機構が明確になっていないことに起因する。水銀も、バグフィルタを用いた乾式法により、除去することが望まれていることから、本研究ではバグフィルタによる都市ごみ排ガス中の水銀の除去技術の確立および水銀除去機構の解明を試みる。

1.2 都市ごみ中の水銀の起源

1.2.1 都市ごみ

水銀は、一般廃棄物中の可燃ごみである紙・布類、厨芥類、木・竹・わら類、塩化ビニル・合成樹脂類などにも非常に微量であるが含まれている¹⁵⁻¹⁷⁾。しかし、都市ごみからの可燃性成分の水銀排出寄与率は4.1~6.5%の範囲であり、残りの約95%は不燃ごみから排出されることになることが安田らの調査によってわかっている¹⁵⁾。また、家庭ごみの焼却時に発生する水銀量について伊藤らは、不燃物の分別収集を行っていない都市ごみ処理施設では1トン当たり3.54g、行っている施設では0.46、0.72gと報告している¹⁸⁾。中村らは、さらに詳しく都市ごみ中の水銀発生量について調べている^{17,19)}。その結果をFigure1.1に示す。水銀の発生量は1983年では2.0g/t-ごみであったのが1992年では0.9g/t-ごみにまで減少し、都市ごみ中の水銀には乾電池の寄与が大きいことを示している。さらにその後の調査では、1998年には0.4g/t-ごみにまで減少していることが報告されている²⁰⁾。このように不燃ごみとして排出されるもののうち水銀を多く含むものには、乾電池、蛍光灯などがあり、それらの動向については次節以降で詳しく述べる。廃棄物として焼却炉に入る水銀は、製品内に含まれているものであり、日本国内における水銀の需要の内訳をFigure1.2に示す^{21,22)}。1983年には230トンあった需要が、1997年には30トンに激減しており、この減少への寄与は後述するように乾電池の無水銀化の影響が大きい。1997年現在で比較的割合の高いものとしては無機薬品、測定機器などが挙げられる。

一方、海外でも我が国と同様の傾向が予想されている。アメリカ合衆国における都市ごみ中の水銀含有量の実績試算結果と

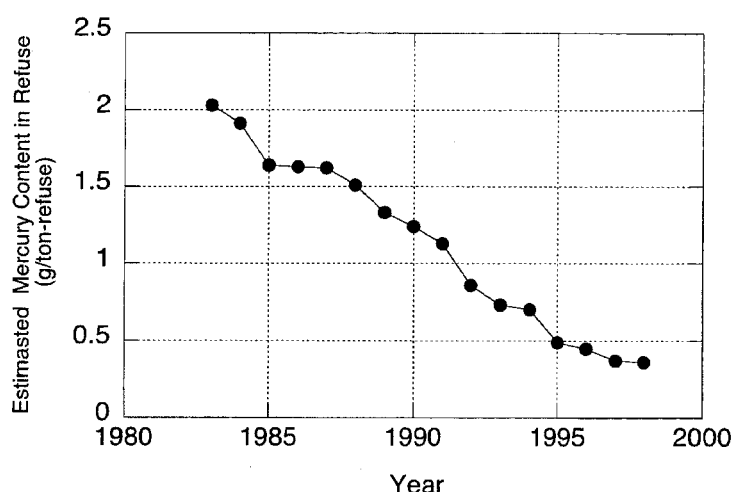


Figure1.1 The Change of Estimated Mercury Content in Refuse^{17,19,20)}

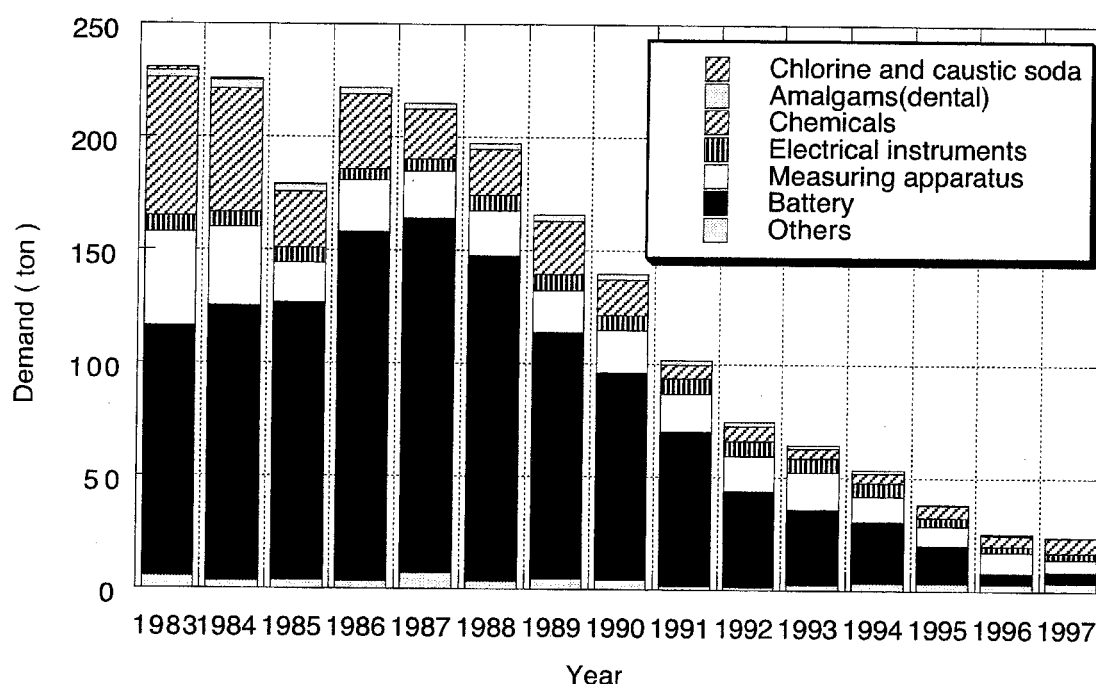


Figure1.2 The Change of Demand of Mercury in Japan²¹⁾

2000年の予想値を Table1.2 に示す²³⁾。1989年実績では都市ごみ中の総水銀負荷量の9割以上が乾電池からの負荷であることが分かる。乾電池以外の水銀負荷源には蛍光灯、塗料、体温計、顔料、歯科用アマルガム等が続く。乾電池については無水銀化、リサイクルの見通しから2000年には1989年の約6分の1になるものと予想されている。その他ほとんどの製品についても水銀含有量が減少する傾向にある。蛍光灯については増加傾向にあるが、これは消費電力、低発熱性、照度の点で優れた光源であることから様々な用途があり、特にノートパソコンやワープロ等の

Table 1.2 Discards of Mercury in Products in the Municipal Solid Waste Stream, 1970 to 2000²³⁾

Products	1970	1975	1980	1985	1989	1995	2000
Household Batteries							
Alkaline	3.7	34.8	143.5	319.6	380.5	37.7	0.0
Mercury-Zinc	273.9	261.1	242.0	213.4	178.4	119.3	89.4
Others	4.4	4.3	4.1	4.1	4.7	3.2	0.0
Subtotal Batteries	282.0	300.2	389.6	537.1	563.5	160.2	89.4
Electric Lighting							
Fluorescent Lamps	17.1	19.5	21.0	25.3	23.6	29.6	36.0
High Intensity Lamps	0.2	0.3	1.0	0.6	0.7	0.9	1.1
Subtotal Lighting	17.3	19.8	22.0	25.9	24.2	30.5	37.1
Paint Residues	27.4	33.8	24.2	28.5	16.5	2.1	0.5
Fever Thermometers	11.1	21.0	23.3	29.5	14.8	15.3	15.2
Thermostats	4.8	6.2	6.4	8.6	10.2	7.3	9.3
Pigments	29.3	24.9	20.9	22.9	9.1	2.7	1.4
Dental Uses	8.4	8.8	6.4	5.6	3.6	2.6	2.1
Special Paper Coating	0.1	0.5	1.1	1.6	0.9	0.0	0.0
Mercury Light Switches	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1.7	1.7
Film Pack Batteries	1.9	2.1	2.4	2.5	0.0	0.0	0.0
Total Discards	382.7	417.8	496.7	662.6	643.2	222.5	156.7

バックライト用の需要が急激に伸びているためであろう。日本においても若干電気機器への需要が増加している。

1.2.2 乾電池

排ガス中の水銀への乾電池の寄与については、東京都の岩崎らの調査によって焼却炉に水銀電池、アルカリ電池や体温計を投入すると高濃度の水銀が発生することにより確認されている^{24,25)}。また、栃木の野澤らの調査でも乾電池の回収状況と排ガス中の水銀濃度の関係をみると、回収を実施していない焼却炉では実施している所よりも2倍以上高い濃度で排出されることが分かっている²⁶⁾。乾電池（一次電池）の品種別水銀使用量をFigure1.3に示した²⁷⁾。コンパクトな電気機器の急激な普及にともなう一般家庭の乾電池消費量の増加にもかかわらず、水銀の代替物質の開発や腐食防止剤の改良等企業の努力が実り、水銀使用量の低減は着々と進んできた。1991年春にはマンガン乾電池、1992年1月にはアルカリ乾電池の水銀使用が取りやめられ²⁸⁾、水銀電池についても空気電池への代替が進み、国内では1995年末までに水銀電池の生産が中止された²⁹⁾。Figure1.3によると1995年から1996年の1年間で電池材料としての水銀使用量が3分の1以下に急減したが、これには水銀電池の生産中止が大きく寄与していると思われる。空気電池の国内流通量は1987年の約60万個から1996年の約3300万個に増加したが³⁰⁾、空気電池に使用される水銀はわずかであり、1998年時点では1983年の50分

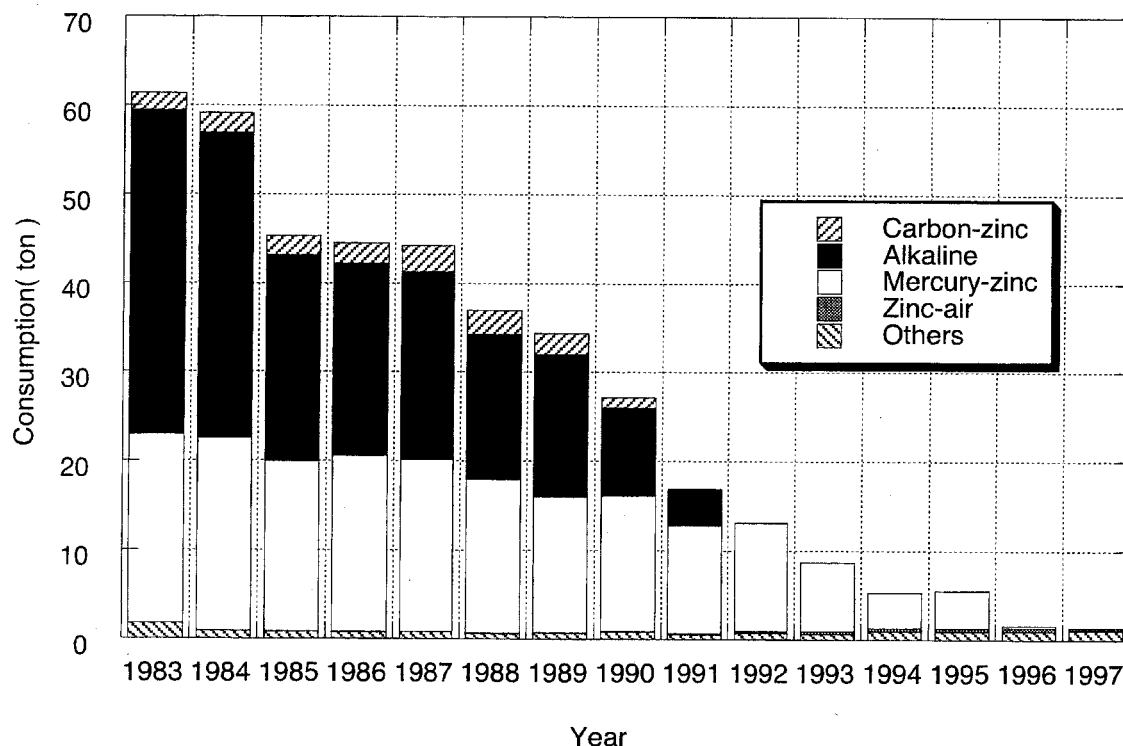


Figure1.3 The Change of Mercury Consumption for Batteries in Japan²⁷⁾

の1まで減少しており、Table1.2のアメリカ合衆国の例と比べても日本における乾電池業界の対応は速く、クリーン化に成功したといえる。

しかし、それ以前に製造された水銀を含む乾電池の排出は当分の間続くことが予想されている。神田らは、筒型電池の水銀使用が全廃された後の1992～1993年に家庭ごみ中に含まれる廃乾電池の製造年月を調査しているが、すべての廃マンガン、アルカリ乾電池のうち水銀ゼロのものは36.1%にすぎず、特に販売量の多いマンガン電池については調査の7年前の1986年に製造されたものが全体の7.2%も含まれていたと報告している¹⁷⁾。また本郷らは不燃物を分別回収している福岡市において、誤って可燃物として不適正に排出された乾電池数を調査しているが、1982年から1996年にかけてほとんど増減傾向はなく生ごみ1トンあたり10～20個排出されていると報告し、生ごみ中の水銀量の低下には乾電池の無水銀化が大きく寄与しており、投入される乾電池数が減少したわけではないとしている³¹⁾。さらに最近では水銀含有の実態がよく把握されていない輸入乾電池も増加している。

水銀ガスの排出や最終処分場の不足といった環境問題、また資源保護の観点からすると、乾電池を分別回収し、リサイクルすることが望ましい。現在、日本では唯一、北海道の野村興産(株)イトムカ鉱業所で含水銀廃棄物のリサイクルが行われており、全国1700自治体から受け入れた廃乾電池を年間約6000トン処理している³²⁾。しかし、これは国内で流通している乾電池のうちのおよそ1割にしか達していない。生ごみ中に含まれる乾電池の個数はここ10数年間にわたって増減傾向にないという先ほどの本郷らの指摘から考えても、廃棄物の分別排出やリサイクルに対する市民、自治体の意識はまだまだ低いと思われる。

最近では、水銀含有量の高かった乾電池を不燃物として直接埋立を行っている最終処分場での水銀の挙動についての研究が、福岡大学の研究グループ³³⁻³⁸⁾や東京都³⁹⁻⁴⁴⁾によって精力的になされている。また、最終処分場からの水銀の再放出についてもパッシブサンプラーによる評価などがなされはじめている⁴⁵⁾。

1.2.3 蛍光灯

パソコンなどの電気機器の爆発的な需要増加とともに、LCD(液晶ディスプレイ)の急激な普及にともなってFigure1.4に示すように蛍光灯の使用量は伸びており、電気機器の分野では水銀使用量の減少傾向は鈍化している⁴⁶⁾。アメリカ合衆国における2000年の予想水銀廃棄量は、1989年と比較すると乾電池は6分の1にまで減少するのに対し、蛍光灯は1.5倍に増加するといわれている²³⁾。1994年から1996年の2年間でわが国の電気機器に対する水銀需要は半分以下になっているが²¹⁾、企業等による使用量削

減の動きが出てきているのではないかと考えられる。しかしながら、最近ではやや電気機器に使用される水銀需要は頭打ちになり、1999年では前年をやや上回っている。蛍光灯の処理についても前出の野村興産

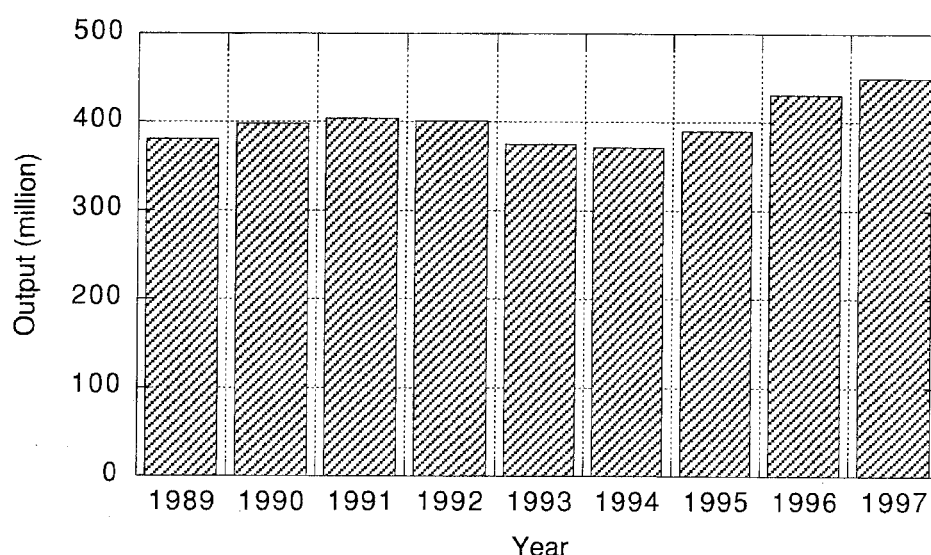


Figure1.4 The Change of Output of Fluorescent Lamps in Japan⁴⁶⁾

(株)が受け入れており、全国180自治体から回収された廃蛍光灯管を1日1万本処理している³²⁾。

日本における蛍光灯内の含有量については40mg/本以下であるといわれるだけで把握されていないが、アメリカ合衆国での数値を代表すると、蛍光灯内に使用される水銀量は41.65mg/本から26.98mg/本に減り始めている⁴⁷⁾。

1.3 燃焼排ガス中水銀の除去技術

1.3.1 燃焼排ガス中の水銀濃度

都市ごみ焼却炉からの水銀排出状況について、国内の施設についてはTable1.3^{17,18,26,48-81)}に、国外の施設についてはTable1.4⁸²⁻¹⁰⁷⁾にまとめた。やや古いデータではあるが、排ガス中の水銀濃度が数百 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ というデータも見られ、電気集じん機(ESP)やマルチサイクロン(MC)ではほとんど水銀を除去できていないようである。また、バグフィルタについてはTable1.3より、実験条件等が異なるため単純には比較できないが、除去率のデータはばらついており、まだまだバグフィルタでの水銀除去技術は確立されているとはいえない。京都市における排ガス中水銀濃度の経年変化をFigure1.5に示す²⁰⁾。この図から排ガス処理設備により大きく排出水銀濃度は異なり、1980年代の比較的濃度が高い時期でも湿式吸収法では非常に安定して低濃度に保つことができていたことがわかる。

大阪市では、都市ごみ焼却炉排ガス中の水銀濃度は1996年に実施した調査では54 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であり、1986年の234 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ と比べて4分の1程度に低下していると報告している¹⁰⁸⁾。さらに最近の調査では59 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ と報告されている¹⁰⁹⁾。一方、東京都は1991

Table1.3 Summary of Mercury Concentration in Exhaust Gas of
Municipal Solid Waste Incinerator in Japan

Collection of Batteries	Operation Type or City Name	Furnace Type	Scale	Gas Cooling Type	Air Pollution Control Device			Hg Concentration(ug/m ³)			Removal Efficiency (%)	Remark	Reference
					Acid Removal	Dust Removal	Temp. (C)	Inlet	Outlet	No.			
mixed	continuous	stoker		boiler	dry	ESP			170				
separated	continuous	stoker		boiler	dry	ESP			200				
separated	continuous	stoker		boiler	dry	ESP			190				
separated	continuous	stoker		boiler	dry	ESP			210				
separated	continuous	stoker		boiler	dry	ESP			80				
separated	continuous	stoker		water spray	dry	ESP			210				
separated	semi-continuous	stoker		water spray	dry	ESP			60				
separated	semi-continuous	stoker		water spray	no	MC			120				
separated	batch	mechanical grate		water spray	no	MC			20				
separated	batch	mechanical grate		water spray	no	MC			90				
separated	batch	mechanical grate		water spray	no	MC			300				
recovered	continuous	stoker		boiler	dry	ESP			240				
recovered	continuous	stoker		boiler	semi-dry	ESP			60				
recovered	continuous	fluidized bed		boiler	dry	ESP			150				
recovered	semi-continuous	stoker		water spray	dry	ESP			40				
recovered	semi-continuous	stoker		water spray	no	ESP			80				
recovered	semi-continuous	fluidized bed		water spray	dry	ESP			30				
recovered	batch	mechanical grate		water spray	no	ESP			70				
recovered	batch	mechanical grate		water spray	no	ESP			250				
mixed	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			120				
mixed	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			120				
mixed	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			60				
mixed	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			30				
separated	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			90				
separated	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			40				
separated	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			20				
separated	semi-continuous	fluidized bed		water spray	wet scrubber	ESP			160				
recovered	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			60				
recovered	continuous	stoker		boiler	wet scrubber	ESP			210				
recovered	batch	mechanical grate		water spray	wet scrubber	ESP			60				
	(4 facilities)								10.9-533	48			
						ESP		310±240	220±130	18	29	(Tokyo)	49
mixed			(300t/d)		wet scrubber	ESP			213			(Osaka city)	50
separated			(150t/d)			ESP			50				18
separated			(75t/d)			ESP			150				
separated	continuous	stoker				ESP			200			(Kanagawa)	
separated	continuous	stoker				ESP			320				
mixed	continuous	stoker				ESP			310				
mixed	continuous	stoker				ESP			260				
separated	continuous	stoker			wet scrubber	ESP			400				17
mixed	continuous	stoker				ESP			450				
separated	continuous	stoker				ESP			360				
separated	batch	mechanical grate			wet scrubber	MC			140				
separated	batch	mechanical grate			wet scrubber				20				
		Experiment							30-50			synthetic refuse. (Kanagawa)	51
		Experiment							150-230			bulky refuse	
		Experiment							<1000			alkaline battery	
		fluidized bed	(150t/d)						270	4		(Tokyo). CaCO ₃ , 0kg/hr HCl	
		fluidized bed	(150t/d)		CaCO ₃ in furnace				350	4		540ppm	52
		fluidized bed	(150t/d)						380	4		CaCO ₃ , 50kg/hr HCl 360ppm	
												CaCO ₃ , 200kg/hr HCl 90ppm	
		stoker	(300t/d)			ESP		370	270	4	27	(Tokyo). CaCO ₃ , 0kg/hr HCl	
		stoker	(300t/d)		CaCO ₃ in furnace	ESP		340	290	4	14.7	370ppm	53
		stoker	(300t/d)			ESP		260	240	4	7.7	CaCO ₃ , 22kg/hr HCl 320ppm	
		stoker	(300t/d)			ESP		270	240	4	11.1	CaCO ₃ , 44kg/hr HCl 300ppm	
												CaCO ₃ , 88kg/hr HCl 310ppm	
	batch	mechanical grate	(4.0t/h)			MC			27			(Hiroshima pref.)	
	continuous		(1.9t/h)			ESP			16				
	continuous		(17t/h)			ESP			130				
	continuous		(13t/h)		wet scrubber	ESP			61				54
	continuous		(120t/d)			ESP			140			(Mie pref.)	
	continuous		(100t/d)		wet scrubber	ESP			99			measured at outlet of ESP	
	batch	mechanical grate	(100t/d)			ESP		74	62		16.2		55
	batch	mechanical grate	(22.5t/d)			ESP		60					
	batch	mechanical grate	(2.5t/h)		wet scrubber				240			(Nara pref.)	
	batch	mechanical grate	(1.6t/h)						130				
	semi-continuous		(1.9x2t/h)			ESP			90				
	batch	mechanical grate	(1.2t/h)						6				
	batch	mechanical grate	(3.2t/h)			MC			280				
	batch	mechanical grate	(2.5t/h)			MC			290				
	batch	mechanical grate	(2.5t/h)			MC			74				
	batch	mechanical grate	(0.8t/h)						10				
	continuous		(3.1x3t/h)			ESP			60				
	batch	mechanical grate	(2.5t/h)			ESP			150				56
	batch	mechanical grate	(3.2t/h)			ESP			100				
	batch	mechanical grate	(6.2t/h)			ESP			110				
	batch	mechanical grate	(1.5t/h)			ESP			340				
	batch	mechanical grate	(2.0x2t/h)			MC			13				
	batch	mechanical grate	(2.0x2t/h)			ESP			78				
	batch	mechanical grate	(2.5t/h)			MC			190				
	continuous		(2.5t/h)			ESP			370				
	continuous		(5.0x2t/h)			ESP			200				
	continuous		(5.0x4t/h)			ESP			32				
	batch	mechanical grate	(3.8x1t/h)			ESP			16				

Table1.3 Summary of Mercury Concentration in Exhaust Gas of
Municipal Solid Waste Incinerator in Japan (Continued)

Collection of Batteries	Operation Type or City Name	Furnace Type	Scale	Gas Cooling Type	Air Pollution Control Device			Hg Concentration(ug/m ³)			Removal Efficiency (%)	Remark	Reference
					Acid Removal	Dust Removal	Temp. (C)	Inlet	Outlet	No.			
	(Tamagawa) (Koto) (Itabashi) (Katsushika) (Adachi) (Suginami) (Hikarigaoka) (Edogawa) (Kita) (Nerima) (Chitose) (Oi)								310 240 260 300 140 140 190 120 220 250 130 340			(Tokyo)	57
									0.15-0.3 2.95-6.49	5 6		Hg content in fly ash Hg vapor from fly ash	
mixed separated mixed separated recovered recovered separated	continuous batch batch semi-continuous batch batch batch batch	mechanical grate mechanical grate mechanical grate mechanical grate mechanical grate mechanical grate mechanical grate	(5.0/h) (0.9/h) (2.2x2/h) (1.9x2/h) (1.3x2/h) (1.9x2/h) (3.1x2/h) (0.9x2/h)		wet scrubber	ESP MC MC ESP MC MC ESP MC	280b 240b 320b 190b 190b 300b 225b 280b		13. 36 59. 64 18. 22 189. 125 48. 15 56. 24 82. 42 177. 170			(Tochigi pref.)	26
mixed mixed mixed mixed mixed						ESP ESP wet scrubber ESP wet scrubber ESP			323 455 9.3 95.1 20.2	4 4 4 4 4		(Kyoto city)	58
	batch	mechanical grate			wet scrubber	MC			230			(Nagano pref.)	59
	(6 facilities)								14.8-160	6		(Kyoto pref.)	60
mixed mixed mixed separated separated separated			(3.2/h) (5.6/h) (2.2/h) (3.8/h) (1.0/h) (3.6/h)		wet scrubber	ESP ESP MC ESP MC ESP	253b 210b 220b 220b 172b 190b		145.2 73.3 182.5 26.1 71.5 36.3			(Shizuoka pref.), 1.2c 3.3c 2.5c 0.084c 13.5c 0.33c	61
separated separated separated separated separated separated separated	continuous continuous continuous batch batch batch continuous		(3.5/h) (3.7/h) (5.2/h) (1.4/h) (1.0/h) (1.9/h) (3.0/h)		dry dry wet scrubber wet scrubber wet scrubber wet scrubber wet scrubber	ESP ESP ESP ESP MC ESP ESP	258b 190b 267b 127b 323b 348b 274b		151.5 84.2 57.4 28 242 90.7 1.1			(Shizuoka pref.), 0.0397/1.44d 0.0724/NDd 0.0109/1.05d 7.96 /0.75d 0.030 /2.93d 0.0731/3.31d 0.164 /-d	62
	(Adachi) (Chitose;Tokyo)				CaCO ₃ in furnace dry dry dry	ESP ESP ESP ESP			190 150 600 450 380	4 4 3 3		(Tokyo), CaCO ₃ , 30kg/hr HCl 290ppm CaCO ₃ , 85kg/hr HCl 190ppm Ca(OH) ₂ , 0kg/hr HCl 500 Ca(OH) ₂ , 15kg/hr HCl 380 Ca(OH) ₂ , 40kg/hr HCl 280	63
	continuous continuous		(150/d) (150/d)		semi-dry semi-dry	ESP BF	140b 130b		<100 <50				64
	(Tamagawa)				dry	MC+ESP			166			(Tokyo), CaCO ₃	65
mixed separated	continuous continuous	Rotary kiln Stoker	(200/d) (60/d)		semi-dry semi-dry	ESP ESP	300b 300b	127 53	105 40		17.3 24.5	(Sendai city), HCl 707→360ppm measured at inlet and outlet of spray dryer HCl 564→309ppm measured at inlet and outlet of spray dryer	66
		fluidized bed			dry	BF	170-230	29	8		72.4		67
	continuous	stoker			dry	BF	150	94	29		69.1		68
					dry	BF	220	40	37		7.5		
	continuous	stoker			dry	BF	210	160	30		81.3	AC injection (300mg/Nm ³)	69
					dry	BF	140				80-90		70
		experiments			dry	BF	<150	100-200			>90		71
					dry	BF	130	500			>90	AC injection (4% to Ca(OH) ₂)	
	continuous				dry	BF	145-180	22	10		55		72
		fluidized bed			dry	BF	<160				>80	AC injection	73
					semi-dry	BF	200		93-100		50-87	chelate injection (250- 8000mg/mg-Hg)	74
					semi-dry	BF	200		<10		>95	AC injection (5-16mg/mg-Hg)	
		experiments			dry	BF	<170	500			>90		75
					dry	BF	127-132				>90	AC injection (4% to Ca(OH) ₂)	
		fluidized bed			dry	BF	140		<10		>90	reagent C injection (0.23g/Nm ³)	76
		fluidized bed			dry	BF	<170		<20		>90		77
		stoker			dry	BF	190				20-40		78
					dry	BF					80-90	AC injection (2% to Ca(OH) ₂)	
	semi-continuous	stoker			dry	BF	<190				>98	AC injection (0.15g/Nm ³)	79
					dry	BF	160-220				16.1-74.8		80
					dry	BF					90		
					dry	BF					65		
					dry	BF					80	AC injection (6% to Ca(OH) ₂)	
		stoker	(156/d)	water spray	semi-dry	BF	180	16	6		63	no assistant	
					semi-dry	BF	215	19	13		32	no assistant	
					semi-dry	BF	180	22	9		59	no assistant	
					semi-dry	BF	180	25	ND		100	assistant injection (0.4g/Nm ³)	
					semi-dry	BF	180	36	ND		100	assistant injection (0.8g/Nm ³)	
					semi-dry	BF	215	19	11		42	assistant injection (0.8g/Nm ³)	81

Table1.4 Summary of Mercury Concentration in Exhaust Gas of
Municipal Solid Waste Incinerator in Foreign Countries

Collection of Batteries	Operation Type or City Name	Furnace Type	Scale	Gas Cooling Type	Air Pollution Control Device			Hg Concentration(ug/m ³)			Removal Efficiency (%)	Remark	Reference	
					Acid Removal	Dust Removal	Temp. (C)	Inlet	Outlet	No.				
	PEI			boiler boiler boiler boiler	no no no no	no no no no	184a 184a 183a 130a		700 500 900 530			Normal condition Long feed cycle High secondary temp Low secondary temp 12% CO ₂	82	
	Quebec City			boiler boiler boiler boiler boiler boiler	dry dry dry dry semi-dry semi-dry	BF BF BF BF BF BF	111 125 141 204 139 141	440 480 320 450 190 360	40 13 20 610 10 19		91 97 94 36 95 95	Dry system 110°C. (230)b Dry system 125°C.(300)b Dry system 140°C. (170)b Dry system >200°C.(190)b Wet-dry system 140°C. (70)b Wet-dry system (Recycle). (120)b 8%O ₂	83	
	Quebec City			boiler boiler boiler boiler boiler	no no no no no	ESP ESP ESP ESP ESP	210a 210a 226a 230a 230a		780 700 870 810 620			Good/low burning rate Good/design Good/high burning rate Poor/low temp Poor/poor air dist 12%CO ₂	84	
					wet scrubber semi-dry dry dry	ESP ESP BF BF		100-300 80-450 60-500 220	10-60 50-200 12-65 200-600	4	80 50		11%O ₂	85
					ESP + electrostatic scrubber ESP + scrubber with condensation Spray tower + ESP dry				120 50 150 50		70 80 50 85			
					dry dry dry semi-dry wet scrubber	BF BF BF MC+ESP ESP			220-570 120-260 150-210 50-200 50-80					86
					wet scrubber		147-162		642-826	2		Bad deduster 7%CO ₂		87
					semi-dry	ESP	120-220	330	35		89.4	Spray absorber 11%O ₂		88
	Mass burning units Modular dual combustion units						240 215		200-500 700					
	Hogdalen					BF			8-60 3			Normal Low temp.		89
	Sysaav					BF			12-14		>85			
	Linköping					BF			90 18					
	Quebec City								10-20		90	Reinjection of flyash		
					dry dry semi-dry semi-dry	BF BF BF BF	138 150 140 140		300 50-300 230 ND			DAS C-DAS(water cooling + dry) NIRO DRYPAC	90	
	Stockholm Hogdalen			boiler	dry	BF	135		85 150 25 51 33 46 58 93 47 26 124 122 20 16 12		76.8 89.3	1986/1	2 4 5 6 7 8	
								414 308						91
								111 185 327			16.2 74.6 92	1987/1		
								238 330 108 91			48.7 93.9 85.2 86.8	1988/1		
									5 30			89/4Excellent 89 Normal		
					dry dry	ESP ESP	240-280 160				37 46	Vapor Vapor		92
	Leverkusen Kassel				dry dry	ESP ESP	115-125 140		646 0.25			MSW SDA system NIro SDA + existing ESP		93
	Padus (Italy)		(130t/d) (15t/d)			MC ESP ESP ESP			500 500 500 300 50			Uncontrolled domestic waste medical waste		94
					dry dry wet scrubber wet scrubber wet scrubber wet scrubber wet scrubber wet scrubber	BF BF ESP ESP ESP ESP ESP ESP			5-50 5 5-10 6 47 32-34 12-50 20				95	

Table 1.4 Summary of Mercury Concentration in Exhaust Gas of Municipal Solid Waste Incinerator in Foreign Countries (Continued)

Collection of Batteries	Operation Type or City Name	Furnace Type	Scale	Gas Cooling Type	Air Pollution Control Device			Hg Concentration (ug/m ³)			Removal Efficiency (%)	Remark	Reference
					Acid Removal	Dust Removal	Temp. (C)	Inlet	Outlet	No.			
recovered	Sweden								300-400 40-80			introduced a new technology	96
	Lausanne (Switzerland)				EDV: Electro Dynamic Venturi			324 257	40 10		87.7 96.1	HCl 920→7ppm	97
	Austria				EDV: Electro Dynamic Venturi			168 432	18 40		89.2 90.7	HCl 330→0.071ppm HCl 3065→0.154ppm	98
(7% O ₂ Normalized)	Chaleston	MB/WW			Spray-dry	ESP			723	1-3		Units A& B	99
	Honolulu	RDF			Spray-dry	ESP	150		5	1-3		Unit1	
							146		7	1-3		Unit2	
	Millbury	MB/WW			Spray-dry	ESP	122		565	1-6		Unit1	
							117		954	1-3		Unit2	
	Portland	MB/WW			Spray-dry	ESP	154		550	4-6		Unit1(12/89)	
							142		382	1-3		Unit2(12/89)	
	SEMASS	RDF (2x900/d)			Spray-dry	ESP	143		59	1-3		Unit1	
							146		105	2-4		Unit2	
	West Palm Beach	RDF (2x1000/d)			Spray-dry	ESP	136		56	3		Unit1	
							138		23	3		Unit2	
	Babylon	MB/WW			Spray-dry	BF	167		451	1-3		Unit2	
	Biddeford	RDF			Spray-dry	BF	138	389	ND	1-3	>99		
	Commerce	MB/WW			Spray-dry	BF	133	450	570	*	-26.7	Run No. 11, 13, 14 (1987)	
							144	453	39	*	91.4	Run No. 3, 5, 9 (1988)	
							144	261	68	*	74	Run No. 13, 16, 18, 29 (1988)	
	Hemstead	MB/WW			Spray-dry	BF	156		9	1-3		Unit1 (9/89)	
							156		25	1-3		Unit2 (9/89)	
							156		25	1-3		Unit3 (10/89)	
	Indianapolis	MB/WW			Spray-dry	BF	154		283	1-3		Unit1	
	Long Beach	MB/WW			Spray-dry	BF	149		180	1-3			
	Marion County	MB/WW			Spray-dry	BF	134		239	4-6			
	Mid-Connecticut	RDF			Spray-dry	BF	137	1008		1-3		(7/88)	
							141	884	50	1-3	94.3	(7/88)	
								668	9	*	98.7	Run No. 12, 14(2/89)	
	Quebec City	MB/WW			Spray-dry	BF	140	187	10	7-8	94.7	Pilot	
							141	360	19	9-10	94.7	Pilot	
	Stanislaus County	MB/WW			Spray-dry	BF	147		499	*		Unit1, Run No. 14, 16, 19	
							144		462	*		Unit2, Run No. 38, 40, 42	
	Burnaby (Canada)	(265t/d)			DSI(dry)	BF		1203	457	3	62	Na2S injection 1-2kg/hr	
								1357	632	3	53	Na2S injection 3kg/hr	
								661	95	5	86	Na2S injection 2-6kg/hr	
									117	3		Na2S injection 4kg/hr	
									127	3		Na2S injection 4kg/hr	
									155	2		Na2S injection 4kg/hr	
	Hogdalen (Sweden)	(400t/d)			DSI(dry)	BF			70			Na2S injection 1.24kg/hr	
								370	40		89	Na2S injection 1.05kg/hr	
								497	61		88	Na2S injection 1.4kg/hr	
									55			Na2S injection 0.89kg/hr	
	Kempen (Germany)	(210t/d)			DSI(dry)	BF			56		65-90		
	Amager (Denmark)	(300t/d)			Spray-dry	BF	141	204	115	5	44	AC injection 0mg/Nm ³	
							141	303	49	2	84	AC injection 7mg/Nm ³	
							141	266	34	3	87	AC injection 20mg/Nm ³	
							141	917	50	2	95	AC injection 70mg/Nm ³	
							128	242	41	4	83	AC injection 0mg/Nm ³	
							128	201	24		88	AC injection 23mg/Nm ³	
							128	209	7	2	97	AC injection 83mg/Nm ³	
	Lyon-Nord (France)				wet scrubber	ESP		345	<49	3	>82	Unit1	
								165	62	3	62	Unit2	
	Lyon-Sud (France)				wet scrubber	ESP		513	<61	2	>88	Unit1	
								406	<59	2	>86	Unit2	
	Basel (Switzerland)				wet scrubber	ESP		304	18	5	94	Unit1	
								207	<18	11	>91	Unit2	
(7% O ₂ Normalized)	Zurich, Josefstrass (Switzerland)	(400t/d)			Spray-dry	ESP			42		91		100
	St. Croix, WI				dry	BF			35				
	Springfield, MA				dry	BF			300				
	Dutchess County, NY				dry	BF			1080			Unit1, 2/89 Unit2, 2/89	
(7% O ₂ Normalized)	Stanislaus CA				Spray-dry	BF	141	501	124	3	74.3	AC injection 2.8lb/hr	101
							142	565	60	3	89.5	AC injection 12.0lb/hr	
							147	534	175	3	65.8	AC injection 2.8lb/hr	
							137	559	403	3	25.3	no injection	
							139	660	447	3	33.2	no injection	
							142	745	43	2	94.8	AC injection 12.1lb/hr	
							144	389	215	2	52.2	AC injection 2.9lb/hr	
							137	439	87	3	79.5	AC injection 6.1lb/hr	
							138	644	104	3	83.2	AC injection 2.8lb/hr	
							144	786	42	3	94.5	AC injection 12.3lb/hr	
							140	585	222	3	63.5	AC injection 2.9lb/hr	
							142	669	267	3	58.7	AC injection 2.8lb/hr	
							137	830	230	3	71.8	AC injection 3.2lb/hr	
							138	688	137	3	80	AC injection 6.6lb/hr	
							143	460	53	2	88.4	AC injection 18.3lb/hr	
							139	470	31	3	93.2	AC injection 12.2lb/hr	

Table1.4 Summary of Mercury Concentration in Exhaust Gas of
Municipal Solid Waste Incinerator in Foreign Countries (Continued)

Collection of Batteries	Operation Type or City Name	Furnace Type	Scale	Gas Cooling Type	Air Pollution Control Device			Hg Concentration(ug/m3)			Removal Efficiency (%)	Remark	Reference
					Acid Removal	Dust Removal	Temp. (C)	Inlet	Outlet	No.			
	Kassel (Germany)	(2x300t/d)			Spray-dry	BF	138	898 336 324 179 297	582 175 57 19 52		35 48 82 89 82	AC injection 0mg/Nm3 AC injection 9mg/Nm3 AC injection 20mg/Nm3 AC injection 47mg/Nm3 AC injection 64mg/Nm3	102
7% O2	Warren Co. NJ				Spray-dry	BF			1050		11/89		103
	Bridgeport, Ct.				Spray-dry	BF			343		6/88		
	Rt. Dix. N. J.	MB						1051					
	Quebec(DI/BF)	MB						424					
	Quebec(SD/BF)	MB						274					
	Quebec(ESP)	MB							806				
	Barnabby	MB						527					
								1360					
	Dayton, Ohio	MB						940					
								716					
								1137					
	Tampa, FL	MB							837				
	Peekskill	MB							1790				
	Pinellas Co. FL	MB							847				
	Tulsa, Okla.	MB							418				
	Oneida Co. NY	MB							2060				
	Wilmington, DE	MB							363				
	Alexandria, Mn.	MB							133				
	Dyersburg, Tn.	MB							130				
	Prince Edward Isle	MB						612					
	Galliton, Tn	MB						233					
	Red Wing, Mn.	MB							596				
	Hampton	MB							2346				
	Detroit, Mi	RDF							653				
	Albany, NY	RDF							505				
	Akron, Ohio	RDF							210				
	Red Wing, Mn.NSP	RDF						140					
	Biddeford, Me.	RDF						389					
	Mid Connecticut	RDF						946					
								668					
	Marion County	MB/WW			Spray-dry	BF	148	935	131		87.7	1992. 12%CO2	104
	Stanpelfeld, Ger.					Fixed Bed	140		2.26	13			105
						Fixed Bed		172	<0.13	18			
	AVR-Rotterdam	(3000t/d)			wet scrubber	ESP-Fixed Bed			39				
	Sysav, Sweden	(600t/d)			DSI	BF	140		2.96			AC injection 1.9g/Nm3. 1990	
	Wurzburg, Germany	(600t/d)			DSI	BF	225		45			AC injection 22.5kg/t. 1990	
	Geiselbullach, Ger.	(432t/d)			DSI	BF		130-377	15.6-48.1			AC injection 25kg/t. 1992	
	Burgau, Ger.	(168t/d)			DSI	BF	190		2.08-27.3			AC injection 12kg/t. 1992	
	Berlin-Ruhleben	(1176t/d)			DSI	BF		252-706	98.2	8		AC injection 12kg/t. 1990	
					DSI	BF		215-710	82.8	32		AC injection 12kg/t. 1990	
	Stanislaus	(400t/d)			Spray-dry	BF	140	498-1140	48.3	9		AC injection 5.5kg/hr. 1991	
	Amsterdam West	(2640t/d)			EDV	SDA-ESP	54		65				
	Tokyo Bay	(150t/d)			EDV		54		40				
	Bonn, Ger.	(432t/d)			wet scrubber	SDA-ESP	100		22.1			AC injection 2kg/t. 1993	
	Zirdorf, Ger.	(192t/d)			wet scrubber	SDA-ESP	110	377	1.43	6		AC injection 2kg/t. 1991	
	Marktoberndorf	(72t/d)			wet scrubber	BF	160		35.1			AC injection 15kg/t. 1990	
	Spittelau, Austria	(767t/d)			WS-EDV	ESP	63		5.2				106
	Vienna, Flotzersteig	(612t/d)			wet scrubber	ESP-ESP	63	130	<39				
	Mid Connecticut	RDF			Spray-dry	BF	120	584	7.4			SO2 Target Level:Low	
							120	718	8.4			SO2 Target Level:Medium	
							120	680	6.6	2		SO2 Target Level:High	
							140	583	11.5			SO2 Target Level:Low	
							140	568	9.2	3		SO2 Target Level:Medium	
							140	646	4.2			SO2 Target Level:High	
							165	622	19.6	2		SO2 Target Level:Low	
							165	614	13.4			SO2 Target Level:Medium	
							165	644	14.1			SO2 Target Level:High	
	Cameden County				Spray-dry	ESP	132		<80			AC injection >150mg/Nm3	107
	Coriano (Italy)	Stoker	(440t/d)	boiler	dry	ESP-BF	150	195	30			AC injection 25-30mg/Nm3	

年の数値として平均的な水銀濃度は $80 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度であると報告している¹¹⁰⁾。現在の水銀濃度数値としては、京都市の例²⁰⁾および本研究での測定値から $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ではないかと推測される。

1.3.2 電気集じん機

一般に電気集じんは、直流高電圧によってコロナ放電を発生させ、ガス

中の粒子を帯電させて（放電極部）、この帯電粒子を電場内で電気力によってガスと分離する（集じん極部）機構をもつ粒子静電捕集方式をいう¹¹¹⁾。超微粒子には特に有効な集じん方式でメンテナンスも簡単で維持費も安いことからごみ焼却炉の排ガス処理として急速に普及した。しかし、電気集じん機の最適な運転温度が 250°C 程度であり、ダイオキシン類の再合成の場となるため、現在では順次バグフィルタに置き換えられつつある。平成 12 年 1 月末の調査では、都市ごみ焼却炉の集じん装置において電気集じん機が 54.3% を、バグフィルタが 40.6% を占めることが報告されている¹¹²⁾。

水銀については排ガス中の水銀の 10% ほどが集じん灰に取り込まれ除去されるが残りの 90% が最終排ガスとして大気中に放出されている^{19, 60, 113)}。また、谷川らの報告でも除去率はアルカリ剤を吹き込まない場合で 27%、アルカリ剤を吹き込んだ場合で 35% と低率であった¹¹⁰⁾。つまり、電気集じん機ではばいじんすでに吸着されている水銀は除去可能であるが、ガス状の水銀の除去はほとんど期待できないといえる。その中で、電気集じん機での水銀除去の研究は電気集じん機+湿式ガス洗浄装置の組み合わせにおいて、電気集じん機で金属水銀を 2 価の水銀に酸化させて水溶性水銀にし、湿式ガス洗浄装置に吸収させる研究が行われている。占部らはコロナ放電を利用した水銀蒸気の除去に関する基礎研究を行っている¹¹⁴⁾。金属水銀は強力なコロナ放電によって生成した酸素、塩素等の活性種によって酸化され、蒸留水を入れた洗気ビンで除去されることを報告し、この金属水銀から 2 価の水銀へ酸化機構は、塩化水素を含まない空気の場合、コロナ放電によって生成したオゾンあるいは原子状酸素と金属水銀との反応による酸化水銀の生成、塩化水素を含むガスの場合は、主として塩化水素と金

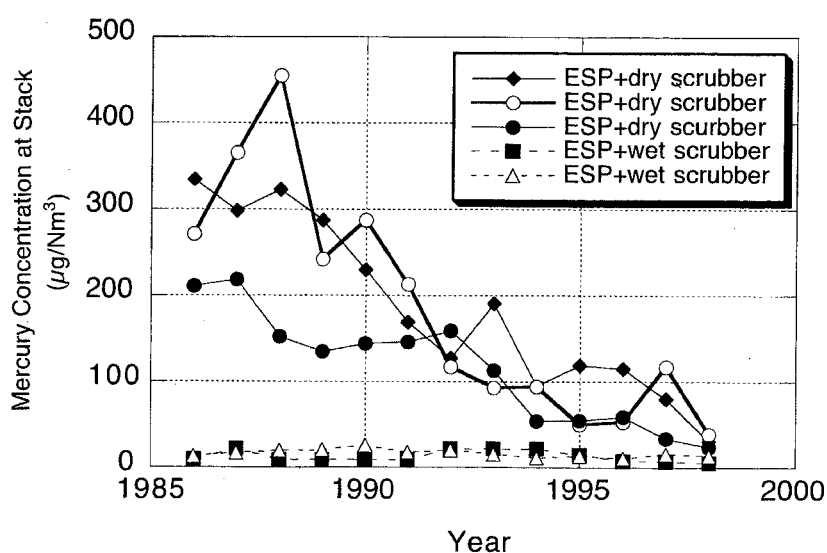


Figure 1.5 The Change of Mercury Concentration in Exhaust Gas of Municipal Solid Waste Incinerators in Kyoto City²⁰⁾

属水銀との反応による塩化水銀の生成であると述べている。電気集じん機実機においても、金属水銀はかなりの割合で水溶性水銀へ変化していることが確かめられ、印加電力が大きいほど、また、温度が低いほど水溶化する割合は高くなった。占部らはさらにイオン化生成率が良いとされているパルス放電においても同様の実験をしている¹¹⁵⁾。それによれば、直流放電よりも低い印加電力で高い減少率が得られ、排ガス中成分については、水分の影響は受けないが、CO濃度については減少率の変動がみられたことを報告した。

1.3.3 湿式ガス洗浄装置

湿式の酸性ガス除去装置において、その洗浄液に水銀が含まれてくことから湿式ガス洗浄装置の水銀除去機構が注目されるようになった¹¹⁶⁻¹²⁴⁾。Figure1.5をみても湿式ガス洗浄装置が設置された焼却炉排ガスの濃度は低く維持されている。湿式法でもその水銀除去率は30～87%でばらついているが、燃焼排ガス中の70%程度が洗浄液に移行するものと考えられる¹²⁵⁻¹³⁰⁾。

単なる湿式吸収液だけでは水銀除去率がばらつき、高率を保てないので、洗浄液に薬剤を添加する研究がいくつかなされている。塩化水素と窒素酸化物を同時除去するため、チオ尿素と銅塩を洗浄液に用いると90%以上の除去能があることが井出らによって確認された¹²⁵⁾。この方法は廃液の高COD化現象を引き起こし、廃液処理において水銀除去機能を低下させるため液体キレートと銅塩もしくはマンガン塩を組み合わせた洗浄液が使用されるようになっている¹²⁵⁾、¹²⁶⁾。井出らは、さらに実排ガスによる実験、および実機における実証実験も行い¹²⁷⁾、実排ガスによる実験では入口水銀濃度にもよるが吸収率は92-97%であったことを報告した。このようなキレート法とは別に水銀と窒素酸化物の同時除去の観点から、次亜塩素酸ナトリウムの添加による除去技術も開発されている^{128-129,131-134)}。このプロセスについては洗煙排水から水銀を回収する方法も検討され、実用化されるにいたっている^{134,135)}。

新しい高性能集じん・洗煙装置としてEDV (Electro Dynamic Venturi) がある^{136,137)}。除じん塔、ベンチュリ集じん機、吸収塔および湿式電気集じん機からなっており、酸性ガスの除去や除じんが行える。従来の湿式ガス洗浄装置に比べ設置スペースが小さいこと、薬品費が低減できること(中和剤に消石灰使用)などの特徴と有している。水銀除去に関する測定例は多くないが90%以上の除去率が報告されている。EDVでは飛灰がpH2程度の洗浄液で酸(抽出)処理されるため脱水処理後の残渣から重金属の溶出がなく、無害化・安定化されるという利点を有している。

1.3.4 バグフィルタ

バグフィルタは、ろ布で円筒または平板状のフィルタを作り、繊維の周囲に付着したほこりの層によりダストをろ過するものである¹¹¹⁾。圧力損失が高いが、集じん性能は優秀でサブミクロン粒子まで除去できるといわれている。ダイオキシン類問題を契機に、耐熱性、耐食性などに改良が加えられ、比較的高い温度で運転する都市ごみ焼却排ガス処理設備に導入されるようになった。

バグフィルタでの水銀除去に関しては、実証試験により実用的な成果は上がっているが、その機構を解明するような詳細な研究は少ない。東京都は煙道からガスを分岐し、バグフィルタを想定した実験を行い、水酸化カルシウム量の増大とともに排ガス中の水銀が低減され、飛灰の存在の影響はないと報告している¹³⁸⁾。しかしながら、西谷らは同様の水銀除去実験を実験室ベースで行い、水酸化カルシウムには除去効果はなく、飛灰による効果が高いことを報告している¹³⁹⁾。Table 1.3、1.4における実プラントのデータでは、150℃以下にすることで水銀除去率が70～90%という値を示している。実験条件等が全く同じでないので単純に比較できないが、このように、バグフィルタによる水銀除去にはデータのばらつきがみられ、水銀除去機構も合わせて追究していく必要がある。都市ごみ焼却炉から排出されるダイオキシン類が問題となり、バグフィルタは非常に注目されており、窒素酸化物やダイオキシン類を分解するような脱硝作用をもったバグフィルタも開発され、これからは単なる集じん装置ではなく反応集じん装置として認識されつつある^{71, 140-145)}。

1.3.5 活性炭吸着塔

排ガス中の水銀が活性炭に吸着されることは以前から多くの研究者によって確かめられている¹⁴⁶⁻¹⁵²⁾。そのことを利用して集じん後の排ガスを活性炭系吸着材の充填塔に通過させ、ダイオキシン類や水銀を吸着除去する方法が実用化されつつある。活性炭吸着塔での水銀除去の実績について木村らは温度120～180℃、空塔速度(Space Velocity: SV) 500～1600h⁻¹で、入口濃度5～52 μg/Nm³に対して出口濃度は検出限界以下(<2 μg/Nm³)^{153,154)}、温度150～180℃、SV400～500h⁻¹付近で310～470 μg/Nm³の入口濃度が出口で24～60 μg/Nm³以下に^{155,156)}できたことを報告している。また、三谷らは、温度160～190℃、SV200～800h⁻¹で水銀除去率は90%以上を示したことを報告している¹⁵⁷⁾。篠田らは2種類の活性炭を用い、低温での実験を行った。活性炭の種類に関係なく、温度93～143℃で、入口濃度6～20 μg/Nm³に対して出口濃度は0.3 μg/Nm³と極めて高度に除去できることを報告した¹⁵⁸⁾。

活性炭系吸着材では温度130～150℃、SV500～1000h⁻¹の条件で、10～130 μg/Nm³の

入口濃度が出口で $4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下にできたことが報告されている¹⁵⁹⁾。また、吸着装置の破過時間を知るため、経過時間ごとに調べた結果、温度 150°C 、 $\text{SV}320\sim970\text{h}^{-1}$ の範囲で経過時間に関係なく、入口濃度 $2\sim27 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ に対して出口濃度は検出限界以下($<1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$)であったことが報告されている¹⁶⁰⁾。Strengらも、活性炭吸着塔で水銀が高度に除去され、1600h後の活性炭吸着層を分析し、表層部分に極めて高濃度に水銀が蓄積していることを報告している¹⁶¹⁾。活性炭吸着塔の性能評価はダイオキシン類を中心に行われているが、水銀とダイオキシン類を比較すると、水銀の方が早く破過しやすいという報告もなされている^{162, 163)}。ことから、ダイオキシン類よりも水銀を高効率で捕捉するような工夫をしなければならない。都市ごみ焼却排ガスではまだ検討されていないが、石炭燃焼の排ガスでは、最近では硫黄や別の吸着剤を添着した活性炭についての研究が進展している¹⁶⁴⁻¹⁷³⁾。

1.4 水銀の規制値

わが国では公共用水域に対する環境基準、また「水質汚濁防止法」による排水基準が総水銀およびアルキル水銀について設定され、水質面においては総水銀として規制されている。しかしながら、環境大気、排ガスに関する規制はない。ここでは、環境大気への排出量および燃焼排ガスの規制について海外と日本の事例を比較した。

1.4.1 環境大気

わが国における環境大気中の水銀濃度は時間的にも季節的にも変動するのでその濃度範囲は大きく、およそ $2\sim91\text{ng}/\text{Nm}^3$ 程度(平均 $20\text{ng}/\text{Nm}^3$ 程度)と報告されている¹⁷⁴⁻¹⁸²⁾。中国やインドネシアなどの近隣諸国と比べて、わが国濃度は高く、特に工業地域および農業地域は他の地域に比べても高い¹⁸¹⁾。この原因として、過去に水銀含有農薬を使用していたことおよび製錬などの工程で水銀が放出されることがあげられている¹⁸³⁾。また、日本は火山が多く温泉や地熱地帯での水銀濃度が非常に高いことも報告されている¹⁸⁴⁻¹⁸⁶⁾。

Table1.1で示したように、アメリカ合衆国では詳細なインベントリーが作成され、公表されているが⁶⁾、わが国では、中川らにより概略の見積もりがなされて、1984年時点で都市ごみ焼却炉からの年間排出量約40トンに対してそれ以外の排出源からの排出が約60トン存在し、中でも石炭類や鉄鉱からの排出がその大部分を占めると報告されている¹⁷⁸⁾。ただし、中川らは石炭中の水銀含有量を $0.2\text{mg}/\text{kg}$ とおいているが、これは比較的高い値であり、現在、日本で使用されている石炭中の水銀含有量の平均は $0.066\text{mg}/\text{kg}$ という報告値があり約1/3となる¹⁸⁷⁾。残念ながら鉄鉱石など他の物質中の

水銀含有量の利用できるデータがないため、正確な数字はわからない。1984年と現在を比べると、水銀需要量が大きく異なるため、廃棄物焼却経由の水銀排出量は減少していると考えられる。谷川の報告¹¹⁰⁾ および京都市でのごみトンあたりの水銀発生量²⁰⁾ を考慮すると、現時点では約6トンくらいが都市ごみ焼却施設から排出されていると考えられる。石炭燃焼以外の他の産業由来（石油燃焼、金属精錬など）の原単位

の値が1984年と大きく変わらないとすると、現在では約54トンの水銀が放出されていることになる。ヨーロッパ諸国においては、Maxsonらにより大気、水系、土壌といった各メディア別にTable1.5のように水銀排出量が推定されている。産業由来および製品使用（つまり、最終的には廃棄物となり、都市ごみ焼却がこのカテゴリーに入る）がすべてのメディアに対し、寄与が大きいことが示されている¹⁸⁸⁾。また、世界全体では1983年時点の各メディアへの水銀排出量がNriaguらによって計算されている^{189,190)}。

各国における年間水銀排出量をTable1.6に示した¹⁹¹⁾。アメリカ合衆国以外ではカナダ、ドイツ、メキシコにおける排出量が大きい。これは石炭火力への依存度による影響が非常に大きい。アメリカ合衆国では試算する研究者によって若干値が異なっており、230トンの放出を見積もっている研究者もある。このインベントリーにはどこまでの範囲をいれるかにより異なる。スウェーデンではTable1.7に示すようにdepositsまでその排出インベントリーに含めている¹⁹²⁾。depositsされている量は総排出量の約半分近くを占める。日本においては過去の農薬水銀の使用により水田土壌などに残留している水銀からの放出量が年間29トンと見積もられている¹⁸³⁾。このことから、すでに多くの国で水銀の循環の構図ができあがっていることがわかり、このような循環を断ち切るためにできる限り大気

Table1.5 Mercury Emissions in the EC by Sector in 1989¹⁸⁸⁾

Source/activity	Destination of immediate emissions			
	Air	Water	Land	Total
Non-ferrous*	21	1	54	77
Fossil fuels	76	<1	12	88
Industrial	29	8	207	244
Product use	62	17	202	281
Other**	8	8	54	70
Total (ton/year)	197	35	529	760
Total (%)	26	5	69	100

Table1.6 Total Mercury Emission in Each Country¹⁹¹⁾

Country	Year	Total mercury emission(t/y)
Austria	1995	4
Canada	1996	47
Denmark	1995	0.42
	1997	0.23
Finland	1987	3-5
	1992	2
Former FRG	1982	68
	1995	30
Netherlands	1985	8.6-10.6
	1995	3
Mexico	1996	13-83
Sweden	1987	6.7
	1995	1.7
USA	1994-1995	158
	1995	230
	1996	154
	1998	143
Japan	1984	100-200

環境中への放出を削減すべきである。スウェーデンでは湖沼からとれた魚には食べることができないくらいの水銀を含む場合があることが報告され⁴⁾、この状況を憂慮し、水銀含有製品の禁止などの措置がとられている。

気相中の無機水銀に関しては、世界保健機構（WHO）により無機水銀の職業上の健康リスクの

Table1.7 Emissions of Mercury in Sweden (kg/year)¹⁹²⁾

Process	1960	1985	1987	1995
Chlor-alkali plants	10000	400	400	120
Mining	4000	200	50	10
Waste incineration	2500	1500	1000	90
Sulphide ore smelting	2000	800	300	74
Steel production	1000	700	700	110
Cement kilns	700	500	500	3
Coal and peat combuston	400	300	300	210
Crematoria	100	200	250	280
Deposits	?	?	800	800
Dentists, Hospitals, Labs	?	?	800	negligible
Other industrial activities	?	?	1600	negligible
Total			6700	1700

レビューおよび水銀の環境的側面のIPCSレビューが発行されている。健康に基づいた金属水銀蒸気の職業的曝露限界は水銀 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （時間加重平均、長期曝露）および水銀 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （ピーク値、短期曝露）が勧告されている。無機水銀化合物の長期曝露の同等値は水銀 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （時間荷重平均）である¹⁹³⁾ これらのデータから屋内でのガイドラインは $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （時間荷重平均）と決められている¹⁹⁴⁾。しかしながら、環境大気に関しては、WHOが1976年に出したガイドラインである $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以降変更がない。これは食物連鎖などの複雑な水銀の環境運命の問題があり、定量的に議論できるデータが少ないために、新たな指針値を出すことができないことによる。わが国でも有害大気汚染物質のうちの優先取組物質の一つとして水銀およびその化合物が取り上げられているが、具体的なガイドラインについてはまだ決定されていない¹¹⁾。

1.4.2 排ガス

各国における都市ごみ焼却排ガス中の水銀濃度に関する規制についてTable1.8に示す^{8,195)}。欧米では都市ごみ焼却炉排ガスに含まれる水銀が、従来からのダスト、塩化水素やその他の物質に加え規制対象とされているが、わが国では未規制である¹⁹⁶⁾。しかし、各自治体が独自に設定する条例や現実的な要求値としては $30\sim 50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であり¹⁹⁷⁾、その値は他国の規制値と同等以下である。都市ごみ焼却施設から排出される水銀は水溶解性が高いため、比較的近くに沈着しやすく、風下側で距離に伴い減衰していく傾向が確認されており¹⁹⁸⁾、地球規模的な循環とともにローカルなインパクトも考慮しなければならない。ローカルなインパクトについて曾我部¹⁹⁹⁾ や山中²⁰⁰⁾ が試算して

いるが、70年後には憂慮されるレベルまでその土壤中の水銀濃度が濃縮される可能性があることを示唆している。

都市ごみ焼却以外の燃焼発生源としては石炭火力発電が挙げられる。これまで、日本における石炭火力からの水銀排出濃度は $0.26 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、 $28.4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、 $2.3\text{--}8.5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、 $0.97\text{--}19.4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、 $0.422\text{--}1.113 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ との報告例があり^{201-204, 187)}、都市ごみ焼却よりは低い値になっているが、原料炭の水銀含有量に左右され

るため炭種が変われば大きくその濃度は変化する。石油資源の枯渇から、石炭へのエネルギー転換が全世界的に進むと考えられるので²⁰⁵⁾、石炭火力プラントからの水銀の排出が今後ますますクローズアップされる可能性がある。

発生源での排出抑制が効果的であるため、排ガス中の水銀濃度の規制値もしくは技術基準としてのガイドラインは設けられるべきである。少なくとも、都市ごみ焼却排ガス中の水銀濃度については他の燃焼プロセスに比べても濃度が高く、今後モニタリングを行っていくべきである。

1.5 本研究の目的および構成

本研究の目的は、バグフィルタによる排ガス中の水銀除去機構の解明および乾式連続水銀モニタリング装置の開発である。本論文は6章から構成される。

第2章では、バグフィルタによる乾式排ガス処理システムを想定した実験室ベースでの装置を作成し、塩化第二水銀および金属水銀ガスの飛灰堆積層での除去に関する実験を行い、水銀の形態、雰囲気ガス、堆積層等の条件が与える影響を把握することを目的とした。特に飛灰中の未燃炭素含有量について注目し、未燃炭素含有量と水銀除去率との関係を明らかにした後、未燃炭素の代用として活性炭を用いて模擬飛灰を

Table1.8 Comparison of Regulation for Exhaust Gas of Municipal Solid Waste Incinerator^{6,197)}

Country	Effectuation year	Standard experssion	Hg (mg/Nm ³)	Remark
Germany	1991	O ₂ 11%	0.05	
Netherlamds	1989	O ₂ 11%	0.05	
Denmark	1991	O ₂ 11%	0.2	Cd+Hg
Austria	1991	O ₂ 11%	0.1	
Sweden	1986	CO ₂ 10%	0.08	
European union	1993	O ₂ 11%	0.05	
Canada, Ontario	1995	O ₂ 11%	0.057	
USA	1995	O ₂ 7%	0.08 or 85% removal	
Belgium	1983	-	-	
France	1986	CO ₂ 7%(wet)	-	
Italy	1987	O ₂ 10%	0.1	
Norway	1988	-	0.3	
Switzerland	1985	O ₂ 12%	0.1	
Japan	1998	O ₂ 12% O ₂ 12%	- 0.03-0.05	standard actual criteria

作成し、飛灰堆積層での水銀に関する化学的な反応について同定することを試みた。

第3章では、第2章と同様にバグフィルタによる乾式排ガス処理システムを想定した実験装置により、炭素に代わりうる水銀除去に有効な物質について検討した。次にその中で最も有効な物質であった硫化物についてその種類による水銀除去特性を把握するため、飛灰とは混合せずに硫化物とガス態水銀の反応性について実験的検討を行い、その除去機構を明らかにした。

第4章では、まず、実際の都市ごみ焼却施設に併設されたバグフィルタテスト機により、活性炭噴霧の位置および活性炭噴霧濃度、排ガス温度、差圧がバグフィルタでの水銀除去にどのような影響を及ぼすかを把握することを目的とした。具体的には、ある一定条件下で活性炭噴霧の位置に関する評価を行ったのち、活性炭噴霧濃度、排ガス温度、差圧などを変化させてデータを採取した。得られたデータは、各条件の違いにより除去率に違いが生まれるかどうかを統計的に判断した。最後に、得られたデータを重回帰分析し、水銀除去率を予測するモデル式をたて、各パラメータの水銀除去率への寄与を評価した。次に現状では流動床式焼却炉排ガス中の水銀を含めた重金属除去のデータは少ないことから実際の流動床焼却施設において水銀除去に対する活性炭噴霧効果を検討した。さらに、活性炭噴霧後の飛灰を採取し、ラボスケールの実験装置で水銀ガス除去実験を行い、実施設で見られた効果を再確認することを試みた。

第5章では、排ガス中の水銀濃度を連続的にモニタリングする方法として乾式還元プロセスを用いた水銀連続分析計を実用化するために、必要な塩化水素濃度、水分率、還元部温度の因子が還元能にどのような影響を与えるかを把握することを目的として、実験室内で模擬ガスを用いた塩化第二水銀ガスの乾式還元実験を行った。さらに、乾式還元部内の金属スズ表面で生じている反応を表面分析方法の一つの手法であるX線光電子分光分析装置を用いて分析し、還元実験の結果および金属スズのプレコート手法についての検討を行った。

第6章では、本研究のまとめを行った。

第1章参考文献

- 1) 通商産業省環境立地局監修：公害防止の技術と法規大気編、(社)産業環境管理協会 (1998)
- 2) 中央環境審議会大気部会排出抑制専門委員会：ダイオキシン類の排出抑制対策のあり方について排出抑制専門委員会報告、1999年10月
- 3) 朝日新聞、1985年7月25日
- 4) O. Lindqvist, A. Jernelov, K. Johansson and H. Rodhe: Mercury in the Swedish Environment: Global and Local Sources. Report SVM PM 1816, Distributed by the National Swedish Environmental Protection Board (1984)
- 5) W. F. Fitzgerald, D. R. Engstrom, R. P. Mason and E. A. Nater: The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol.32, No.1, pp.1-7 (1998)
- 6) U. S. EPA: Mercury Study Report to Congress; Volume I Executive Summary, *EPA-452/R-97-003*, December (1997)
- 7) S. Sakai, S. Sawell, J. Chandler, T. Eighmy, D. Kosson, J. Vehlow, H. van der Sloot, J. Hartlen and O. Hjelm: World Trends in Municipal Solid Waste Management, *Waste Management*, Vol.16, No.5, pp.341-350 (1996)
- 8) S. Sawell, S. Hetherington and J. Chandler: An Overview of Municipal Solid Waste Management in Canada, *Waste Management*, Vol.16, No.5, pp.351-359 (1996)
- 9) T. Eighmy and D. Kosson: U. S. A. National Overview on Waste Management, *Waste Management*, Vol.16, No.5, pp.361-366 (1996)
- 10) <http://www.epa.gov/mercury/actions.htm#utility>, 14 December (2000)
- 11) 中央環境審議会大気部会健康リスク総合専門委員会：有害大気汚染物質に係るリストについて、大気環境学会誌、Vol.32、No.4 (2)、pp.9-16 (1997)
- 12) 岡島重伸：ごみ焼却処理におけるダイオキシン類の制御に関する研究、京都大学博士論文 (1993)
- 13) 平岡正勝、武田信生、酒井伸一、金田晃、大賀貞彦、瀬川道信、手島肇、西垣正秀、早田芳浩：既設ごみ焼却炉におけるダイオキシン類の抑制に関する研究、廃棄物学会論文誌、Vol.3、No.2、pp.26-35 (1992)
- 14) S. Inoue and Z. Inoue: Formation and Control of PCDDs/DFs from MSW Incineration Plant, *The Kyoto Conference on Dioxins Problem of MSW Incineration*, pp.165-168 (1991)
- 15) 安田憲二、大塚幸雄、金子幹宏：廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動 (I) 大気汚染学会誌、Vol.18、No.3、pp.221-225 (1983)
- 16) 酒井泰：都市ごみ焼却場における重金属の動き、都市清掃、Vol.37、No.139、pp.181-192 (1984)
- 17) 神田潤子、中村一夫、竹村敏彦、高月紘：最近の水銀の排出動向について、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.595-598 (1993)

- 18) 伊藤尚夫、福永勲、西谷隆司、中川吉永、井上善介：ごみ焼却工場における重金属の物質収支、第8回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.105-108 (1987)
- 19) 中村一夫、富森一弥、三田彰徳、坂本紀夫：家庭ごみ中の水銀、フッ素、ホウ素の由来と焼却時の挙動について、都市清掃、Vol.37、No.140、pp.266-274 (1984)
- 20) 京都市清掃局：清掃施設に係る環境調査報告書 (平成10年度年報)、1999
- 21) 通商産業大臣官房調査統計部：資源統計年報 (昭和58年度～平成10年度)、通商産業調査会 (1984-1999)
- 22) 兼丸敏：水銀資源の現状と将来、エネルギー・資源、Vol.9、No.3、pp.275-279 (1988)
- 23) U.S.EPA: Characterization of Products Containing Mercury in Municipal Solid Waste in the United States, 1970 to 2000, EPA530-R-92-013 (1992)
- 24) 岩崎好陽、中浦久雄、谷川昇、朝来野国彦：ごみ焼却炉からの水銀の連続測定結果について、第24回大気汚染学会講演要旨集、p570 (1983)
- 25) 谷川昇、岩崎好陽、中浦久雄：ごみ焼却炉からの水銀の連続測定結果について (第3報)、第25回大気汚染学会講演要旨集、p606 (1984)
- 26) 野沢勝徳、酢谷恭子、伊藤功、岡田安雄、山本健：ごみ焼却炉からの水銀排出実態調査について、栃木県公害研究所年報、Vol.12、pp.68-70 (1988)
- 27) 日本乾電池工業会：「一次電池の品種別水銀使用量の推移」(1998) (私信)
- 28) 朝日新聞、1991年5月17日
- 29) 朝日新聞、1993年7月29日
- 30) 谷川昇：都市ごみ焼却施設における大気汚染物質の自動計測器の特性評価と排出負荷量の解析、横浜国立大学博士論文 (1995)
- 31) 本郷輝雄、真鍋和義、田中衛：燃焼ガス中の水銀濃度の経年変化について、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.536-538 (1997)
- 32) 環境産業を訪ねて - 全国唯一の水銀廃棄物処理施設 -、INDUST、Vol.11、No.1、pp.89-93 (1996)
- 33) 柳瀬龍二、花嶋正孝、松藤康司：廃棄物埋立槽における水銀の挙動 (第3報)、土木学会第44回年次学術講演会講演概要集第2部、pp.66-67 (1989)
- 34) 永井恵子、花嶋正孝、松藤康司：廃棄物埋立実験槽における水銀の挙動 (第4報)、土木学会第46回年次学術講演会講演概要集第2部、pp.1142-1143 (1991)
- 35) 柳瀬龍二、花嶋正孝、松藤康司：廃棄物埋立地における気化水銀の挙動、土木学会第47回年次学術講演会講演概要集第2部、pp.742-743 (1992)
- 36) 堤英郎、柳瀬龍二、花嶋正孝：使用済み乾電池の埋立処分に関する研究 (3) - 小型埋立実験槽解体に伴う槽内の水銀の挙動 -、土木学会第48回年次学術講演会講演概要集第2部、pp.1138-1139 (1993)
- 37) 柳瀬龍二、花嶋正孝、松藤康司：使用済み乾電池の埋立処分に関する研究 (5) - 埋立実験槽における水銀収支 -、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.401-403 (1994)

- 38) 柳瀬龍二、花嶋正孝、松藤康司：使用済み乾電池の埋立処分に関する研究 (8) - 嫌気性埋立実験槽における埋立 10 年間の水銀収支 -、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.892-894 (1997)
- 39) 石井之宏、本田正、野口孝司：ごみ埋立モデル槽における廃乾電池中の水銀等重金属類の挙動に関する調査 (その 3)、平成元年度、東京都清掃研究所研究報告、pp.113-126 (1989)
- 40) 石井之宏、本田正、占部武生：ごみ埋立モデル槽における廃乾電池中の水銀等重金属類の挙動に関する調査 (その 4)、平成 2 年度、東京都清掃研究所研究報告、pp.204-219 (1990)
- 41) 石井之宏、本田正、占部武生：ごみ埋立モデル槽における廃乾電池中の水銀等重金属類の挙動に関する調査 (その 5)、平成 3 年度、東京都清掃研究所研究報告、pp.187-196 (1991)
- 42) 石井之宏、本田正、野口孝司：ごみ埋立モデル槽における廃乾電池中の水銀等重金属類の挙動に関する調査 (その 6)、平成 4 年度、東京都清掃研究所研究報告、pp.275-285 (1992)
- 43) 高山恒一、石井之宏：ごみ埋立モデル槽における廃乾電池中の水銀等重金属類の挙動に関する調査 (その 7)、平成 5 年度、東京都清掃研究所研究報告、pp.255-268 (1993)
- 44) 石井之宏、高山恒一：ごみ埋立モデル槽における廃乾電池中の水銀等重金属類の挙動に関する調査 (その 8)、平成 6 年度、東京都清掃研究所研究報告、pp.222-234 (1994)
- 45) 西川雅高、白石寛明、柳瀬龍二、谷田幸次：改良型気中水銀測定用パッシブサンプラーによる埋立処分地上のガス状水銀濃度調査、環境化学、Vol.9、No.3、pp.681-684 (1999)
- 46) 通商産業大臣官房調査統計部：機械統計年報 (平成 5 年～9 年)、通商産業調査会、(1993-1998)
- 47) S. M. Jasinski: The Materials Flow of Mercury in United States, PB95-109609 (1994)
- 48) 厚生省生活衛生局水道環境部：昭和 59 年度微量有害物質環境汚染緊急実態調査報告書 (1985)
- 49) 環境庁大気保全局大気規制課：微量有害物質環境汚染緊急実態調査等の結果について (1986)
- 50) 占部武生：ごみ焼却炉内での元素、特に重金属類の挙動、衛生工学研究論文集、Vol.22、pp.49-60 (1986)
- 51) 安田憲二、金子幹宏、大塚幸雄、天野正明：廃乾電池の焼却に伴う重金属の排出挙動 (1) - 水銀の排出 -、第 26 回大気汚染学会講演要旨集、p416 (1985)
- 52) 谷川昇、岩崎好陽、中浦久雄、泉川碩雄、朝来野国彦：流動床式都市ごみ焼却炉から排出される大気汚染質、第 24 回大気汚染学会講演要旨集、p571 (1983)
- 53) 谷川昇、広畑和幸：都市ごみ焼却炉の電気集じん装置における大気汚染物質の挙動、第 28 回大気汚染学会講演要旨集、p475 (1987)

- 54) 松下数男、伊藤泰治、伊藤俊、児玉学：廃棄物焼却炉が排出される重金属について、第23回大気汚染学会講演要旨集、p283 (1982)
- 55) 塚田進、前川徳昭：ごみ焼却炉から排出される重金属について、第25回大気汚染学会講演要旨集、p607 (1984)
- 56) 西井保喜、本多正俊：県内都市ごみ焼却炉排ガス中の重金属排出結果について、奈良県衛生研究所年報、Vol. 23、pp.77-81 (1988)
- 57) 菱田一雄：ごみ焼却炉における水銀の挙動、第25回大気汚染学会講演要旨集、pp.132-140 (1984)
- 58) 京都市清掃局資料 (1988) (私信)
- 59) 佐藤民雄、栗田秀美：固定発生源から排出されるばいじん中の金属成分、長野県衛生公害研究所研究報告、Vol.1、pp.70-73 (1976)
- 60) 小松正幹、鎌田功、蒲敏幸、松野喜六：ごみ焼却施設からの重金属の排出について、京都府衛生公害研究所年報、Vol.31、pp.67-72 (1986)
- 61) 中村和光、片平明男、永田嘉七、古屋佳宏、浅川貞雄、渡辺高重：都市ごみ焼却炉からの水銀排出実態について、静岡県衛生環境センター報告、Vol.27、pp.165-167 (1984)
- 62) 中村和光、望月利人、古屋佳宏、浅川貞雄、渡辺高重：都市ごみ焼却炉からの水銀排出実態について (II)、静岡県衛生環境センター報告、Vol.28、pp.125-127 (1984)
- 63) 岩崎好陽、中浦久雄、谷川昇、矢島恒広、石黒辰吉：清掃工場における乾式 HCl 除去対策について、東京都公害研究所年報、pp.3-9 (1982)
- 64) 仲尾強、渋谷栄一：半乾式有害ガス除去装置とバグフィルターによるダイオキシン、重金属の排出抑制、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.165-167 (1991)
- 65) 占部武生、若林真盛、名川忠志：Hg、NO_x、SO_x等の炉内変化、清掃技報、Vol.14、pp.12-25 (1989)
- 66) 大沢利昭、三浦健治、江成敬次郎：ごみ焼却場における塩化水素除去装置による水銀の濃度変化等について、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.88-90 (1991)
- 67) 板谷真積、山畑祐哉：バグフィルターによる燃焼排ガスからの塩化水素除去、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.253-256 (1990)
- 68) 木村哲雄、川本克也、佐藤淳：ごみ焼却排ガスの乾式処理、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.156-158 (1991)
- 69) 村井正和、中川伊造、本多俊郎、前田典生：ごみ焼却炉排ガス中の乾式水銀除去特性、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.168-170 (1991)
- 70) 花谷友二、守岡修一、宇治貞宏、福本真一：バグフィルターによる排ガス中の有害物質除去について、日本機械学会環境工学総合シンポジウム'91講演論文集、pp.140-143 (1991)
- 71) 魚屋和夫、武井彰、松浦重治、飯田往男、小瀬公利：都市ごみ焼却炉排ガス処理

- 装置の小型化、三菱重工技報、Vol.27、No.4、pp.319-324 (1990)
- 72) 木村哲雄、川本克也、佐藤 淳：バグフィルター/活性コークスによる排ガス中の微量物質除去、第2回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.477-480 (1991)
- 73) 三樹真、福崎実、萩原均、礼本泰克、竹下隆三：バグフィルタによる都市ごみ焼却炉排ガス中の微量有害物質除去、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.162-164 (1992)
- 74) 吉窪克巳、澁谷榮一：都市ごみ焼却排ガス中水銀の乾式除去、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.129-131 (1992)
- 75) 岡田光浩、小瀬公利、小野典彦、魚屋和夫、武井彰：都市ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.257-260 (1990)
- 76) 河端博昭、伊藤 正、白石幸弘、秩父薫雅：バグフィルタによる都市ごみ排ガス中の微量有害物質除去について、第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.319-322 (1992)
- 77) 河端博昭、白石幸弘、秩父薫雄、堀井雄二、古田覚士：都市ごみ焼却排ガス処理について、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.643-646 (1993)
- 78) 守岡修一、宇治貞宏、福本真一：バグフィルタによる排ガス中の有害物質除去について、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.659-662 (1993)
- 79) 手島肇、中川伊造、前田功：実プラントにおける活性炭吹込バグフィルタでの水銀・ダイオキシン類の同時除去、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.301-304 (1994)
- 80) 永田勝也、洞口光弘、魚屋和夫、武井彰、岡田光浩、保田静生：水銀及びダイオキシン除去に関する実機試験、第16回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.145-147 (1995)
- 81) 勝浦英雄、井上卓、田中慎一、鈴木康史、後藤利昭、石田政義：反応助剤を用いた排ガス中のダイオキシン類、水銀同時除去、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.536-538、1996
- 82) The National Incinerator Testing and Evaluation Program : Two-stage Combustion(Prince Edward Island), *Environment Canada*, September (1985)
- 83) The National Incinerator Testing and Evaluation Program : Air Pollution Control Technology, *Environment Canada*, July (1986)
- 84) The National Incinerator Testing and Evaluation Program : Environmental Characterization of Mass Burning Incinerator Technology at Quebec City, *Environment Canada*, June (1988)
- 85) K. Carlsson: Heavy Metals from "Energy from Waste" Plants-Comparison of Gas Cleaning Systems, *Waste Management & Research*, Vol.4, pp.15-20 (1986)
- 86) D. O. Reimann:Mercury Output from Garbage Incineration, *Waste Management & Research*, Vol.4, pp.45-56 (1986)
- 87) J. Gounon and A. Milhau:Analysis of Inorganic Pollutants Emitted by the City of Paris

- Garbage Incineration Plants, *Waste Management & Research*, Vol.4, pp.95-104 (1986)
- 88) K. K. Nieisen and J. T. Moller: Reduction of Chlorinated Dioxins and Furans in the Flue Gas from Incinerators with Spray Absorbers and Electrostatic Precipitators, *Chemosphere*, Vol.19, Nos.1-6, pp.367-372 (1989)
- 89) G. B. Frame: A Comparison of Air Pollution Control Systems for Municipal Solid Waste Incinerators, *JAPCA*, Vol.38, No.8, pp.1081-1087 (1988)
- 90) ガデリウス (株) : 廃棄物焼却プラント用総合排ガス処理・回収システム、環境技術、Vol.19、pp.378-390 (1990)
- 91) R. Bergstrom: Disposal of Domestic Refuse and Industrial Refuse in Sweden 1987, *Conference Proceedings of Inter. Conf. on Municipal Waste Combustion*, 5A-25~43 (1989)
- 92) G. Mayer-Schwinning and E. Laibold: Basic Processes for Cleaning Flue Gases from Waste Incineration Plants, *Conference Proceedings of Inter. Conf. on Municipal Waste Combustion*, 7C-1~18 (1989)
- 93) J. R. Donnelly and K. S. Felsvang: JOY/NIRO SDA-FGC Systems North American and European Operating Experience, *Conference Proceedings of Inter. Conf. on Municipal Waste Combustion*, 9C-39~55 (1989)
- 94) A. Magagni and G. Boschi : Flue Gas Cleaning System of Padua Incinerator, *Conference Proceedings of Inter. Conf. on Municipal Waste Combustion*, 10C-1~18(1989)
- 95) K.B.Carlsson and T. Ekman: Reduction of Nitrogen Oxides with SCR - Technology in Solid Waste Incinerators, *Conference Proceedings of Inter. Conf. on Municipal Waste Combustion*, 11C-21~39 (1989)
- 96) The National Energy Administration and the National Swedish Environment Protection Board: ENERGY FROM WASTE (1987)
- 97) 村川忠夫、三野禎男、守屋賢一、高砂俊隆 : EDV システムによる燃焼排ガス中有害物質の除去、環境衛生工学研究、Vol.5、No.3、pp.353-356 (1991)
- 98) 三野禎男、守屋賢一、真船敏和 : 燃焼排ガスを高効率で除去する EDV 式排ガス処理装置、PLASPIA、No.71、pp.19-25、1990
- 99) D. M. White, K. L. Nebel and M. G. Johnston: Municipal Waste Combustors: A Survey of Mercury Emissions and Applicable Control Technologies, *Municipal Waste Combustion by A & WMA*, pp.652-662 (1991)
- 100) T. G. Brna: Toxic Metal Emissions from MWCs and Their Control, *Municipal Waste Combustion by A & WMA*, pp.145-161 (1991)
- 101) K. L. Nebel, D. M. White, C. R. Parrish, T. G. Zirkle, M. A. Palazzolo and M. W. Hartman: Emission Test Report, CMSS Field Test on Carbon Injection for Mercury Control, *EPA-600/R92-192* (1992)
- 102) B. Brown and K. S. Felsvang: Control of Mercury and Dioxin Emissions from United Stated and European Municipal Solid Waste Incinerators by Spray Dryer Absorption Systems,

Municipal Waste Combustion by A & WMA, pp.675-705 (1991)

103) C. S. Volland: Mercury Emission from Municipal Solid Waste Combustion, *84th Annual Meeting & Exhibition of the A& WMA*, British Columbia, June 16-21 (1991)

104) A. Licata, M. Babu and L-P. Nethe : Acid Gases, Mercury, and Dioxin from MWCs, *National Waste Processing Conference Proceedings ASME*, pp.39-48 (1994)

105) M. J. Clarke: The Nation's First Mercury Emissions Standard: An Assessment of New Jersey's Standard for Municipal Waste Combustors, *86th Annual Meeting & Exhibition of the A& WMA*, Denver Colorado, June 13-18 (1993)

106) J. D. Kilgroe: Control of Dioxin, Furan, and Mercury Emissions from Municipal Waste Combustors, *J. Hazardous Materials*, Vol.47, pp.163-194 (1996)

107) L. Liberti, M. Notarnicola, V. Amicarelli, V. Campanaro, F. Roethel and L. Swanson : Mercury Removal with Powdered Activated Carbon from Flue Gases at the Coriano Municipal Solid Waste Incineration Plant, *Waste Management & Research*, Vol.16, pp.183-189 (1998)

108) 西谷隆司、酒井護、福永勲、伊藤尚夫：ごみ焼却排ガス中水銀の現状と飛灰による水銀除去の実験、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.533-535 (1997)

109) 西谷隆司、福永勲、伊藤尚夫、野邑奉弘：飛灰を利用したごみ焼却排ガス中水銀の除去方法に関する実験、廃棄物学会論文誌、Vol.10、No.6、pp.321-330 (1999)

110) 谷川昇、浦野紘平：都市ごみ焼却に伴う大気環境への水銀の排出量と排出削減量、廃棄物学会論文誌、Vol.9、No.5、pp.181-187 (1998)

111) 井伊谷鋼一：集塵装置、日刊工業新聞社 (1981)

112) 「環境保全繊維フィルターの性能評価方法の標準化」委員会：都市ごみ焼却施設におけるバグフィルターに関する調査報告書、都市清掃、Vol.54、No.241、pp.267-271 (2001)

113) J. G. T. Bergstrom: Mercury Behaviour in Flue Gas, *Waste Management & Research*, Vol.4, pp.57-64 (1986)

114) 占部武生、小野雅司、鹿田幸雄、水野彰、神山桂一：コロナ放電を利用した水銀蒸気の除去に関する基礎実験、衛生工学研究論文集、Vol.23、pp.139-146 (1987)

115) 占部武生、呉彦、小野雅司、増田閃一：パルスコロナ放電を利用した水銀蒸気の除去に関する基礎実験 (第2報)、衛生工学研究論文集、Vol.24、pp.199-206 (1988)

116) 坂本紀夫：洗煙廃水からの水銀の回収について、第25回大気汚染学会講演要旨集、pp.141-144 (1984)

117) 福永勲、井上善介、西井稔晴、平賀良、宮沖隆：ごみ焼却工場排水の経済的水銀除去法に関する研究、用水と廃水、Vol.31、No.9、pp.784-793 (1989)

118) 圓谷哲男、新井光雄、関根忠雄：ごみ焼却工場の廃水処理について - 特に洗煙廃水中の水銀及びフッ素処理 -、都市清掃、Vol.42、No.170、pp.256-261 (1989)

119) 土屋恭一、福井博、渡辺一法、淡路宣男、高橋一三：ごみ焼却場排水等の実態とその処理 - I. ごみ焼却場排水等の実態調査 (1) -、用水と廃水、Vol.23、No.2、pp.182-

- 195 (1981)
- 120) 土屋恭一、福井博、渡辺一法、淡路宣男、高橋一三：ごみ焼却場排水等の実態とその処理－Ⅱ.ごみ焼却場排水等の実態調査 (2) 一、用水と廃水、Vol.23、No.3、pp.303-311 (1981)
- 121) 齊藤重郎、小林昭一、船戸芳夫、四阿秀雄：洗煙排水処理方法の改善、清掃技報、Vol.12、pp.123-132 (1987)
- 122) 大久保隆史、武田薫：水銀含有排水の効果的処理技術、産業と環境、Vol.18、pp.50-53 (1989)
- 123) 田中良幸：高分子重金属捕集剤による重金属処理について、都市と廃棄物、Vol.17、No.1、pp.42-49 (1987)
- 124) 伊藤征生、恵藤良弘：ごみ焼却場洗煙廃水の処理について－水銀、フッ素およびホウ素の除去－、用水と廃水、Vol.26、No.3、pp.271-277 (1984)
- 125) 井出明、古角雅行、茂中勉：ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去法、都市と廃棄物、Vol.15、No.4、pp.13-24 (1985)
- 126) 占部武生：ごみ焼却炉の洗煙に伴う水銀の挙動及び洗煙排水中水銀の除去に関する基礎調査、清掃技報、Vol.16、pp.7-23 (1991)
- 127) 井出明、古角雅行、茂中勉：ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去法、都市と廃棄物、Vol.15、No.5、pp.67-86 (1985)
- 128) 藤沢能成、大垣陽二、山岸三樹、大久保隆史、宮地常晴、武田薫：ごみ焼却排ガス中の水銀除去、NKK 技報、No.123、pp.10-17 (1988)
- 129) 澤地實、井上善介、伊藤尚夫、福永勲、西谷隆司、小林利治、濱利雄、添田京一：排ガス中の水銀および窒素酸化物の同時除去技術の開発 (I)、都市清掃、Vol.42、No.173、pp.589-598 (1989)
- 130) 伊藤尚夫、福永勲、西谷隆司、中川吉永：ごみ焼却における有害金属の挙動、大阪市立環境科学研究所報告、Vol.54、pp.30-35 (1992)
- 131) 伊藤尚夫、井上善介、福永勲、西谷隆司、澤地實：ごみ焼却排ガス中の水銀・NOx 同時除去に関する基礎的研究、第9回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.151-153 (1988)
- 132) 澤地實、井上善介、伊藤尚夫、福永勲、西谷隆司：ごみ焼却排ガス中の水銀-NOx 同時除去に関する実証実験、第9回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.154-156 (1988)
- 133) 澤地實、井上善介、伊藤尚夫、福永勲、西谷隆司：ごみ焼却排ガス中の水銀-NOx 同時除去に関する実証実験、第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.144-146 (1989)
- 134) 大垣陽二、吉井裕二、藤井聡、宮地常晴：ごみ焼却排ガスからの水銀除去、京都大学環境衛生工学研究会第11回シンポジウム講演論文集、pp.346-349 (1989)
- 135) 藤本忠生、西原充幸、川本克也、平岡正勝：都市ごみ焼却におけるクローズドシ

- システムによる水銀回収と実施設への応用、廃棄物学会論文誌、Vol.2、No.3、pp.54-59 (1991)
- 136) 三野禎男、守屋賢一、真船敏和：燃烧排ガスを高効率で除去する EDV 式排ガス処理装置、PLASPIA'90、No.71、pp.19-25 (1990)
- 137) 村川忠夫、三野禎男、守屋賢一、高砂敏隆：EDV システムによる燃烧排ガス中有害物質の除去、京都大学環境衛生工学研究会第 13 回シンポジウム講演論文集、pp.353-356 (1991)
- 138) 東京都清掃局：清掃工場から排出されるダイオキシンに関する調査報告書、pp.2_67-2_91 (1988)
- 139) 西谷隆司、福永勲、井上善介：排ガス中水銀の乾式除去に関する基礎的実験、第 2 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.397-400 (1991)
- 140) 小林和樹、藤田一紀、佐々木郷紀、藤原弘道：触媒バグフィルタによるごみ焼却炉排ガス中の有害成分の同時処理、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.575-577 (1997)
- 141) 魚屋和夫、鈴木匠、吉良雅治、小瀬公利：脱硝バグフィルタによるダイオキシンの分解、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.578-583 (1997)
- 142) J. L. Bonte, M. Plinke, R. Dandaraw, G. Brinckman, M. Waters, K. van Overberghe and H. van den Heuvel: Catalytic Filtration:Dioxin/Furan Destruction in the Baghouse, *Organohalogen Compounds*, Vol.40, pp.459-464 (1999)
- 143) Z. Xu, K. Fritsky, J. Graham and B. Dellinger: Catalytic Destruction of PCDD/F: Laboratory Test and Performance in a Medical Waste Incinerator, *Organohalogen Compounds*, Vol.45, pp.419-422 (2000)
- 144) R. Weber, M. Plinke and Z. Xu: Dioxin Destruction Efficiency of Catalytic Filters Evaluation in Laboratory and Comparison to Field Operation, *Organohalogen Compounds*, Vol.45, pp.427-430 (2000)
- 145) M. Plinke, K. Fritsky, C. P. Ganatra, M. Wilken, H. Gass, R. Weber and Y. Mogami: Catalytic Dioxin/Furan Removal from Flue Gas Streams, *Organohalogen Compounds*, Vol.45, pp.452-455 (2000)
- 146) R. K. Sinha, P. L. Walker Jr.: Removal of Mercury by Sulfurized Carbons, *Carbon*, Vol.10, pp.754-756 (1972)
- 147) 松井三郎、江見準、金岡千嘉男、薄井千代喜：燃烧廃ガス中の水銀及びカドミウム除去に関する報告書、金沢大学工学部 (1981)
- 148) 金岡千嘉男、江見準、松井三郎、内嶋一朗、西野博、笠倉忠夫：気中極低濃度水銀の化学処理炭による吸着特性、化学工学協会第 49 年会研究発表講演要旨集、p208 (1984)
- 149) 江見準、金岡千嘉男、大谷吉生、内嶋一朗、松井三郎、西野博、笠倉忠夫：硫黄添着 Al_2O_3 - SiO_2 系吸着剤の水銀吸着特性、化学工学協会第 18 回秋季大会研究発表講演

要旨集、p208 (1984)

150) Y. Otani, C. Kanaoka, C. Usui, S. Matsui and H. Emi: Adsorption of Mercury Vapor on Particles, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.735-738 (1986)

151) 大谷吉生、江見準、金岡千嘉男、木本政義、西野博：金属塩化物を添着した活性炭による水銀蒸気の吸着、化学工学協会第53年会研究発表講演要旨集、p214 (1988)

152) Y. Otani, H. Emi, C. Kanaoka, I. Uchijima and H. Nishino: Removal of Mercury Vapor from Air with Sulfur- Impregnated Adsorbents, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.22, pp.708-711 (1988)

153) 木村哲雄、川本克也、佐藤淳：活性炭による排ガス中NO_x及び微量物質の同時除去、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.165-167 (1992)

154) 西原充幸、瀬川伸一、植村和則、濱田俊克、木村哲雄、川本克也、佐藤淳：活性炭による脱硝及び有害物質除去の効果、第14回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.166-168 (1993)

155) 木村哲雄、西原充幸、藤中恭司、佐藤淳、濱田俊克：活性炭による排ガス中のNO_x、微量物質の同時除去、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.318-320 (1994)

156) 西原充幸、藤中恭司、濱田俊克、東雅人：活性炭による排ガス処理プラント運転報告 (NO_xとHg、ダイオキシン除去)、第17回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.163-165 (1996)

157) 三谷明彦、広瀬征志、篠田高明、前田典生、前田功、松南裕和、工藤隆行：活性炭吹き込みバグフィルタ及び活性炭による排ガス処理、第18回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.203-205 (1997)

158) 篠田高明、前田典生、工藤隆行、大上雅晴：活性炭塔を用いた微量有害物質の同時除去、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.736-738 (1998)

159) 渋谷榮一、野村卓朗、藤沢能成、大垣陽二、山口宏、中村佐三：活性炭系移動層による微量有害物質の吸着除去、日本機械学会環境工学総合シンポジウム'94講演論文集、pp.111-113 (1994)

160) 鈴木匠、魚屋和夫、吉良雅治、小瀬公利、洞口光弘、佐久間哲哉：活性炭吸着塔による排ガス中微量有害物質の除去、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.730-732 (1998)

161) S. Streng and B. Kassebohm: Toxics Control by Activated Charcoal within the "System Düsseldorf" Full Scale Experience, *Fuel Process Technology*, Vol.39, pp.431-444 (1994)

162) 古林通孝、篠原力男、浜野修史、長井健一、澤地實、村上真也：活性炭塔による有害物質の除去実験、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.681-683 (1999)

163) 古林通孝、浜野修史、長井健一：ダイオキシン類吸着活性炭の繰り返し再生、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.777-779 (2000)

164) S. V. Krishnan, B. K. Gullett and W. Jozewicz: Sorption of Elemental Mercury by Activated

- Carbons, *Environ. Sci. Technol.* , Vol.28, pp.1506-1512 (1994)
- 165) R. D. Vidic and J. B. McLaughlin: Uptake of Elemental Mercury Vapors by Activated Carbons, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol.46, pp.241-250 (1996)
- 166) D. Karatza, A. Lancia, D. Musmarra, F. Pepe and G. Volpicelli: Kinetic of Adsorption of Mercuric Chloride Vapors on Sulfur Impregnated Activated Carbon, *Combust. Sci. and Tech.* Vol.112, pp.163-174 (1996)
- 167) J. A. Korpiel and R. D. Vidic: Effect of Sulfur Impregnation Method on Activated Carbon Uptake of Gas-Phase Mercury, *Environ. Sci. Technol.* , Vol.31, pp.2319-2325 (1997)
- 168) R. D. Vidic, M. T. Chang and R. C. Thurnau: Kinetics of Vapor- Phase Mercury Uptake by Virgin and Sulfur Impregnated Activated Carbons, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol.48, pp.247-255 (1998)
- 169) B. Ghorishi and B. K. Gullet: Sorption of Mercury Species by Activated Carbons and Calcium-based Sorbents: Effect of Temperature, Mercury Concentration and Acid Gas, *Waste Management & Research*, Vol.16, pp.582-593 (1998)
- 170) W. Liu, R. D. Vidic and T. D. Brown: Optimization of Sulfur Impregnation Protocol for Fixed -Bed Application of Activated Carbon-Based Sorbents for Gas-Phase Mercury Removal, *Environ. Sci. Technol.* , Vol.32, pp.531-538 (1998)
- 171) S. Mendioroz, M. I. Guijarro, P. J. Bermejo and V. Munoz: Mercury Retrieval from Flue Gas by Monolithic Adsorbents Based on Sulfurized Sepiolite, *Environ. Sci. Technol.* , Vol.33, pp.1697-1702 (1999)
- 172) E. J. Granite, H. W. Pennline and R. A. Hargis: Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.39, No.4, pp.1020-1029 (2000)
- 173) W. Liu, R. D. Vidic and T. D. Brown: Impact of Flue Gas Conditions on Mercury Uptake by Sulfur-Impregnated Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.* , Vol.34, pp.154-159 (2000)
- 174) 中川良三、立本英機：都市大気中の水銀の挙動、日本化学会誌、No.4、pp.677-680 (1982)
- 175) 小林禧樹、池沢正、渡辺弘：環境大気中における水銀の動態 - 水銀汚染源推定のための一手法 -、大気汚染学会誌、Vol.17、pp.353-361 (1982)
- 176) 中川良三：都市大気中の粒子状水銀濃度とその挙動、日本化学会誌、No.4、pp.709-713 (1982)
- 177) 松本光弘：一般環境および水銀鉱床地域における大気中水銀濃度の挙動、大気汚染学会誌、Vol.18、pp.66-76 (1983)
- 178) 中川良三：環境大気中の水銀発生源、安全工学、Vol.26、No.2、pp.70-78 (1987)
- 179) 日置正、江坂忍：環境大気中の水銀濃度挙動調査、京都府衛公研年報、Vol.38、pp.104-107 (1993)
- 180) R. Nakagawa: Study on the Levels in Atmospheric Concentrations of Mercury in Japan , *Chemosphere*, Vol.31, No.2, pp.2669-2676 (1995)

- 181) R. Nakagawa and M. Hiromoto: Geographical Distribution and Background Levels of Total Mercury in Air in Japan and Neighbouring Countries, *Chemosphere*, Vol.34, No.4, pp.801-806 (1997)
- 182) T. Tomiyasu, A. Nagano, H. Sakamoto and N. Yonehara: Background Levels of Atmospheric Mercury in Kagoshima City, and Influence of Mercury Emission from Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan, *Sci. Total. Environ.*, Vol.259, pp.231-237 (2000)
- 183) 中川良三、加藤龍夫、朱曉明：水田土壌における残留農薬水銀の動態、日本化学会誌、No.5、pp.470-477 (1991)
- 184) 中川良三：地熱地帯の噴気および温泉ガスによって大気中に放出される水銀量、日本化学会誌、No.5、pp.709-715 (1984)
- 185) 中川良三、北海道の地熱地帯の噴気によって放出される水銀量、日本化学会誌、No.4、pp.703-708 (1985)
- 186) R. Nakagawa: Estimation of Mercury Emissions from Geothermal Activity in Japan, *Chemosphere*, Vol.38, No.8, pp.1867-1871 (1999)
- 187) T. Yokoyama, K. Asakura, H. Matsuda, S. Ito, N. Noda: Mercury Emissions from a Coal-fired Power Plant in Japan, *Sci. Total. Environ.*, Vol.259, pp.97-103 (2000)
- 188) Environment Directorate, OECD: Risk Reduction Monograph No.4, Mercury, *OECD Environment Monograph Series No.103* (1995)
- 189) J. O. Nriagu and J. M. Pacyna: Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals, *Nature*, Vol.333, pp.134-139 (1988)
- 190) J. O. Nriagu: The Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals, *Nature*, Vol.338, pp.47-49 (1989)
- 191) 守富寛：微量成分に対して我々はなにをなすべきか (II)、*Trace Element Workshop 2001*、pp.1-13 (2001)
- 192) L. Sloss：国内外における微量成分の排出状況、*Trace Element Workshop 2000*、pp.47-59 (2000)
- 193) 国立衛生試験所化学物質情報部：化学物質の安全性評価-国連IPCS環境保健クライテリア抄訳-第2集、化学工業日報社、pp.3-10, 41-50 (1996)
- 194) (株)三菱化成安全科学研究所編：世界の大気汚染基準とリスクアセスメントー諸外国における大気保全政策の動向に関する調査、化学工業日報社 (1993)
- 195) 鍋島淑郎：海外における排ガス規制の動向、廃棄物学会誌、Vol.2、No.4、pp.306-317 (1991)
- 196) 武田信生：未規制排ガス成分とその対策の方向、廃棄物学会誌、Vol.2、No.4、pp.331-339 (1991)
- 197) 井手義弘：都市ごみ焼却プラントにおける燃焼制御を伴う有害ガス処理プロセス設計の研究、京都大学博士論文 (1993)
- 198) 安田憲二：都市ごみ焼却場周辺における大気中の水銀濃度について、第25回大

気汚染学会講演要旨集、p252 (1984)

199) 曾我部浩：焼却プラント排ガス中水銀の環境リスクアセスメントに関する研究、京都大学卒業論文 (1991)

200) 山中伸行：都市系廃棄物焼却プラント排ガス中重金属の長期的な環境影響の評価に関する基礎的研究、京都大学卒業論文 (1995)

201) 梅本雅之、才本光穂、弘中博史、岡田三平：石炭ボイラーにおける As 及び Hg の物質収支について、第 28 回大気汚染学会講演要旨集、p478 (1987)

202) 古屋佳宏、望月利人、中村和光、浅川貞雄、渡辺高重、中井義夫：石炭燃焼ボイラーから排出される重金属、静岡県衛生環境センター報告、No.28、pp.135-137 (1985)

203) 押山清美、定方正毅、佐賀井武：石炭燃焼排ガス中に於ける水銀の挙動、化学工学協会第 50 年会研究発表講演要旨集、p219 (1985)

204) (社) 化学工学協会：石炭種別大気汚染負荷評価調査報告書 (1984)

205) 内野健一：石炭の現状と将来、エネルギー・資源、Vol.21、No.4、pp.350-355 (2000)

第2章 飛灰中未燃炭素および活性炭が水銀除去に与える影響

2.1 はじめに

都市ごみ焼却施設からの水銀排出が問題となって以来、その現状濃度の把握と排ガス処理設備における水銀除去技術の検討がなされてきた。炉内および煙道での水銀の形態に関する検討や、湿式スクラバーによる水銀除去、電気集じん機による水銀のイオン化などの研究がなされてきたが、飛灰そのものの水銀除去能についての検討はほとんどなされてこなかった。これは、Table1.3、1.4をみてもわかるようにこれまでの排ガス処理設備の中心的存在であった電気集じん機では水銀がほとんど除去できないことから、飛灰の水銀除去能が注目されなかったものと思われる。そのような中、松井らは下水汚泥焼却施設や石炭燃焼プラントから採取した電気集じん機灰を用いて水銀の飛灰に関する吸着試験を行い、飛灰は比較的大きな水銀吸着能をもつことを報告した^{1,2)}。都市ごみ焼却からのダイオキシン類排出問題を契機に都市ごみにおいてもバグフィルタが導入されはじめ³⁾、種々の微量汚染物質の飛灰堆積層における除去性能が検討される必要性が生じてきた。

第1章においてバグフィルタでの水銀除去について述べたように、実機だけでなく、ラボスケールの試験においても研究者間によってばらつきが見られる。実験条件等が全く同じでないので単純に比較できないが、このことは、水銀除去がどのような因子によって左右されているのかは明確にされていないことによる。バグフィルタによって水銀を他の微量有害物質と同時に除去する技術を確認していくためには、飛灰堆積層における水銀の除去機構を明確にし、その成果をバグフィルタの設計・運転条件等に反映させることが必要である。

本章では、バグフィルタによる乾式排ガス処理システムを想定したラボスケールでの装置を作成し、塩化第二水銀および金属水銀ガスの飛灰堆積層での除去に関する実験を行い、水銀の形態、雰囲気ガス、堆積層等の条件が与える影響を把握することを目的とした。特に飛灰中の未燃炭素含有量について注目し、未燃炭素含有量と水銀除去率との関係を明らかにした後、未燃炭素の代用として活性炭を用いて模擬飛灰を作成し、飛灰堆積層での水銀に関する化学的な反応について同定することを試みた。

2.2 水銀ガスの発生方法の検討

2.2.1 概説

排ガス中の水銀ガスの濃度および形態については、第1章で述べたが、排ガス中の水銀ガスの種類はその燃焼されるものおよびそのガス雰囲気に影響され、様々な複雑

Table 2.1 The Solubility of Mercury Compounds into Water⁹⁾

	Mol. Wt.(g)	Density (g/cm ³)	Melting point(°C)	Boiling point (°C)	Solubility(g/100cc-water)	
					Cold Water	Hot Water
Hg	200.59	13.54622 ²⁰	-38.87	356.58	i	i
Hg ₂ CO ₃	461.19	-	d 130	-	0.0000045	d
Hg ₂ (ClO ₃) ₂	568.08	6.409	d 250	-	s	d
Hg(ClO ₃) ₂	367.49	4.998	d	-	25	-
Hg ₂ Cl ₂	472.09	7.150	subl 400	-	0.00020 ²⁵	0.001 ⁴³
HgCl ₂	271.50	5.44 ²⁵ 4.44 ²⁸⁰	276	302	6.9 ²⁰	48 ¹⁰⁰
Hg ₂ O	417.18	9.8	d 100	-	i	i
HgO	216.59	1.1 ⁴	d 500	-	0.0053 ²⁵	0.0395 ¹⁰⁰
HgCl ₂ ·2HgO	704.67	red 8.16-8.43 black 8.53	-	-	-	-
HgCl ₂ ·3HgO	921.26	7.93	d 260		i	d
Hg ₂ SO ₄	497.24	7.56	d	d	0.06 ²⁵	0.09 ¹⁰⁰
HgSO ₄	296.65	6.47	d	-	d	-
HgSO ₄ ·2HgO	729.83	6.44	-	volat	0.003 ¹⁶	sl s
Hg ₂ S	433.24	-	d	-	i	-
HgS(red)	232.65	8.10	subl 583.5	-	0.000001 ¹⁸	-
HgS(black)	232.65	7.73	583.5	-	i	-

i:insoluble, d:decompose, s:soluble, sl s slightly soluble, volat: volatile

な形態をとるということが知られている。特に、これまでの報告によると⁴⁻⁷⁾、湿式スクラバーにて水銀が吸収液中に取り込まれることおよび熱力学的な推算から水溶性水銀が排ガス処理前では、60～90%であることが報告されている⁸⁾。したがって、その水溶性水銀のほとんどは塩化第二水銀であることがTable2.1に示すように沸点および溶解度から推測される⁹⁾。その他は、Figure 2.1 に示したような蒸気圧から金属水銀であることが容易に推測される¹⁰⁾。ゆえに、これら2種のガスを対象として実験する必要があり、まず、その発生方法の検討が必要である。これまでの実験室スケー

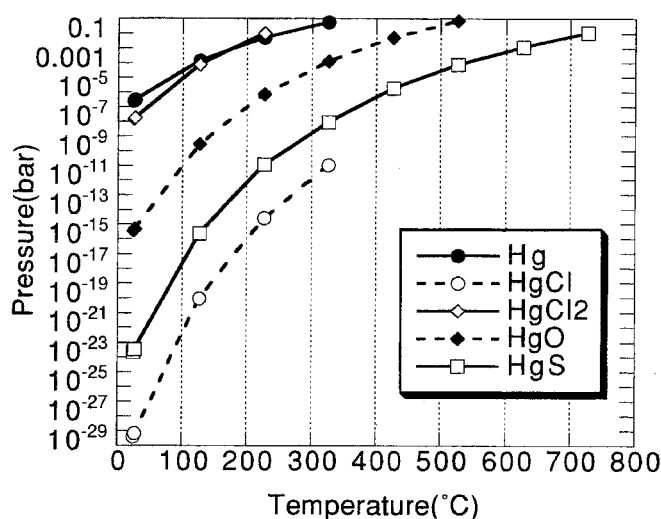


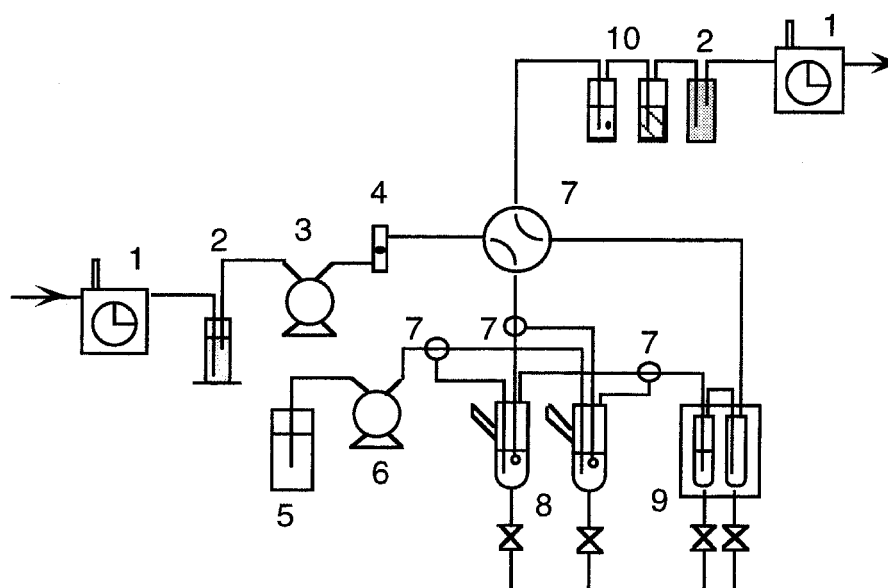
Figure 2.1 Vapor Pressure of Mercury Compounds

ルでの水銀ガス除去実験では、そのほとんどが金属水銀を対象に行われてきた。本研究では、都市ごみ焼却排ガスを第一のターゲットとしているため塩化第二水銀ガスを対象としなければならない。水銀種を変化させたデータをとることは都市ごみ焼却排ガスだけでなく、石炭火力排ガスを考慮する場合にも非常に重要であり、近年水銀種の変化に関する研究が非常に注目を集めている¹¹⁻¹³⁾。また、塩化第二水銀ガスの除去実験というのはほとんどその研究例をみない。

2.2.2 水銀ガスの発生方法および結果

2.2.2.1 金属水銀

金属水銀ガスの発生方法として多くの研究者に用いられている方法は、水銀粒をフラスコ内に入れ、それをオイルバスあるいはウォーターバスにより一定の温度に維持する方法である。しかし、この方法であると、温度の維持管理により濃度が大きく変動することが予想される。したがって、本研究では通常、水銀分析法で用いられる還元気化法を採用した。具体的には、水銀ガス濃度を約 $500 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ と設定するために、10w/v%塩化第一スズ硫酸酸性溶液（硫酸5%）約20mLを入れた還元気化槽に、1mg/Lの水銀標準液（固定剤として0.001%L-システインを含む）を定量ポンプで0.33～0.35mL/minの割合で注入し、同時にエアーポンプで空気を流量2L/minの条件で送り込



1.Wet Gas Volume Meter 2.Dehumidifier 3.Air Pump 4.Gas Flow Meter 5.Mercury Standard Solution 6.Constant Liquid Rotary Pump 7.Cock 8.Reducing Aeration Vessel 9.Electric Cooler 10.Impinger(absorbing solution)

Figure 2.2 Flow Diagram of Mercury Vapor Generation Apparatus

み、通気還元し、水銀蒸気を発生させた。本装置のフローを Figure 2.2 に示す。この場合、水銀を含む模擬ガスは、硫酸ミストを除去するための中和ビンと電子クーラーによる除湿ビンを通して、水分調整槽に送られる。この時のガス捕集法は、JIS K 0222 にもとづき、第1、2段目のインピンジャーともに硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を用いた。その結果は、458、497、501、508 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で平均 491 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ となった。安定した水銀濃度が得られることがわかり、以下の本実験でもこの方法により金属水銀ガスを発生させた。なお、試薬は 1000mg/L 水銀標準液および過マンガン酸カリウムは和光純薬工業製、L-システインはシグマアルドリッチ製、硫酸（精密分析用）および塩化第一スズ（特級）ナカライテスク製を用いた。

2.2.2.2 塩化第二水銀

塩化第二水銀の発生法は、テドラバッグ法とマイクロフィーダーを用いて塩化第二水銀を直接ガスに接触気化させる方法の2つを考えたが、金属水銀のところでも述べたように温度コントロールが難しいため、後者のやり方にした。具体的には、水分調整槽と反応槽の中間点にマイクロフィーダー（JP-S-1、FURUE SCIENCE 製）で塩化第二水銀溶液を系内に注入し、気化させる方法を用いた。注入点は、リボンヒーターを巻きその上からさらに保温した。マイクロフィーダーの注入速度は水銀溶液の気化状態を目視により監視して、 $6.675 \times 10^{-3} \text{mL}/\text{min}$ と決定した。塩化第二水銀ガスが発生しているかどうかの確認は、第1段目のインピンジャーの吸収液を蒸留水、第2段目のインピンジャーの吸収液をJISK0222に規定された硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液とし、第1段目で吸収される水銀は溶解度の高い塩化第二水銀であると判断した。なお、この第1段目の硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液で、99.6%の金属水銀ガスを吸収捕集できることをあらかじめ確認している。

40%の水分を発生させたときに結露しない温度として注入点の温度を83℃にし、塩化第二水銀発生実験を行った。この時は塩化第二水銀溶液は粉末の塩化第二水銀試薬（和光純薬工業製）を蒸留水に溶解させたものであり、濃度は80mg-Hg/Lとした。1段目吸収率、すなわち水溶性水銀の比率は83.1%であったが、注入した水銀量に比べ約60%程度しか発生できなかった。

次に、塩化第二水銀溶液を作成する際に、微量の塩酸（ナカライテスク製）を入れて溶解させた液を使用した。この塩酸（HCl）がすべて気化した場合、約1ppm程度のHCl濃度になるように合わせた。また、塩化第二水銀溶液の濃度は注入点温度を150℃に上げて発生実験を行った。この場合は、水溶性水銀比率が98%以上となり、注入水銀量とほぼ同量の水銀量が安定的に発生した。したがって、この方法により、塩化第

二水銀ガスを発生させることとした。

2.3 飛灰による水銀除去実験

2.3.1 概説

本節では、まず、バグフィルタでの水銀除去を再現するための実験を行うために、実験装置および実験条件、および水銀ガスの採取および分析方法に関する検討を行った。つづいて、その装置を用いて主に電気集じん機灰を用いて、飛灰の水銀除去特性を明らかにすることを試みた。

2.3.2 実験方法

2.3.2.1 実験装置

本実験で用いられた実験装置は、模擬ガス生成・供給部、反応部、サンプリング部の3つに大別することができる。Figure 2.3 に実験装置のフローシートを示す。

模擬ガス生成・供給部は水銀ガス発生装置と水分調整槽で構成している。金属水銀ガス、塩化第二水銀ガスの発生は2.2において検討した方法を用いた。水分調整槽は水の飽和蒸気圧を考慮して所定の温度に保つインピンジャーに蒸留水を入れ、その中にガスを通させることによって水分を調整した。

反応部では供給された模擬ガスを所定温度まで予熱する蛇管式の予熱器と反応容器で構成した。反応容器は飛灰等の粉粒体を充填したフィルター部分をパイレックスガ

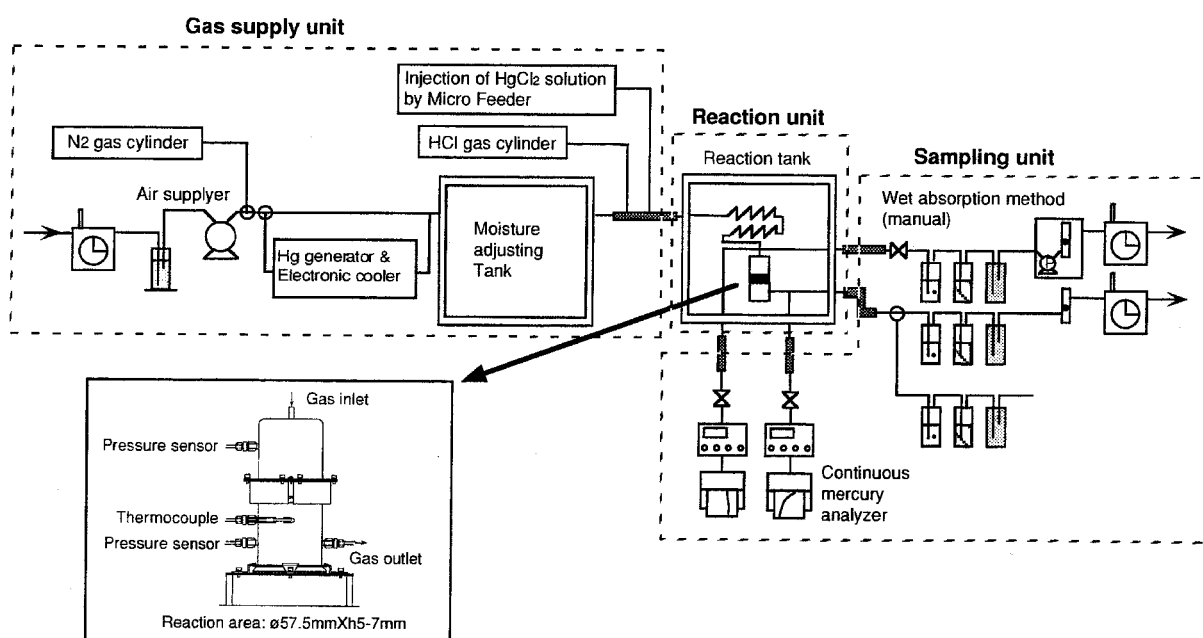


Figure 2.3 Flow Diagram of Experimental Apparatus

ラス製の容器（内径60mm）で上下からはさみ、ステンレスの接続環で止め、恒温槽中央に設置した。フィルター部分とは、ガラス繊維ろ紙（GA-200）をテフロン（PTFE）製のリングではさみ、その中に飛灰などの粉粒体を設定された層厚で充填し、ステンレスのケースに収納したものである。模擬ガスが接触する部位は水銀を吸着しにくいパイレックスやテフロン、バイトンといった材質のものを使用した。反応容器の上部にはゲージ圧、下部では反応容器内温度と差圧を測定した。温度は白金測温体で測定した。

サンプリング部では、反応容器の入口、出口での水銀濃度を湿式吸収による手分析で測定し、また同時に連続分析計による自動測定も行った。入口側で連続分析計が0.40L/min、湿式吸収が0.50L/min、出口側で連続分析計が0.40L/min、残りのガス量を湿式吸収でサンプリングした。湿式吸収の吸収液は「排ガス中の水銀測定（JIS K 0222）」に準拠するものとした。しかし、後述するように、焼却排ガス中の水銀種は塩化第二水銀が主であることから、分別できなければならない。したがって、1段目の吸収液を蒸留水100mL、2段目を5.5%硫酸酸性の0.15w/v%過マンガン酸カリウム溶液100mLとし、水溶性・非水溶性水銀の区別ができるようにした。大気中の水銀ガス分別方法には、Chromosorb-Wを用いる方法があるが¹⁴⁻¹⁶⁾、比較的低濃度の水銀濃度に対して行われており、Chromosorb-Wの吸着量およびその後の加熱操作など、また一部の水銀種が必ずしも分別できないことを考慮して吸収液による分別方法を用いた。180分連続でサンプリングすると吸収液の温度が上昇し、水銀ガスの溶解度に影響を及ぼすので吸収ビンに氷と水を共存させた冷却槽に入れ、3～6℃に保った。反応槽から1段目の吸収ビンに至るまではリボンヒーターを巻き、温度を120～150℃位になるようにして水分の結露を防いだ。また、水銀は蒸留水中では非常に揮散しやすいことが報告されているため^{17, 18)}、サンプリング後は55%硫酸酸性の1.5w/v%過マンガン酸カリウム溶液（2段目の吸収液の10倍溶液）を10mL添加することにより、水銀の揮発損失を防いだ。

一方、連続分析計（DM-3, 日本インスツルメンツ社製）でのサンプリングも同時に行った。0.40L/minでサンプリングし、ガスを冷却するために3%硫酸と還元剤として3 w/v%塩化第一スズ硫酸酸性溶液（硫酸3%）をペリスタポンプを用いて注入した後、自動測定にかけ、結果を同時にレコーダーに記録させた。この連続分析計は、あらかじめJIS K 0222に基づいた湿式吸収法で測定した水銀濃度に一致するように校正した。

2.3.2.2 実験条件の設定

水銀除去に影響を及ぼす因子は、これまでの知見により水銀の形態および濃度、ガ

ス雰囲気、フィルター部の構成の3つに集約される。各因子について、実機や他の実験室ベースでの報告^{4-8,19-28)}を検討しながら基本的な実験条件を設定し、Table2.2にまとめた。

水銀除去のメカニズムを考えるうえで、焼却炉内および煙道中での水銀の挙動、

特に形態についてよく理解しておくことおよびメカニズム同定の上で出発点となる反応物質の性質を決めることは非常に重要である。一般廃棄物に含まれる水銀は様々な形態をしていると考えられるが、2.2.2でも述べたように、都市ごみ焼却炉における排ガス処理設備直前のガス中の水銀の形態は主として水溶性水銀であり、残りが非水溶性水銀であることから塩化第二水銀を中心に実験を行い、一部比較実験として金属水銀ガスを用いた。濃度は $500 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ の範囲とした。水銀はごみ中に偏在していることから、燃焼排ガス中ではピーク濃度の時は $1000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を超えることもあること^{29),30)}およびフィルター上の飛灰層を破過させる加速試験の意味あいもあり、上記の濃度設定とした。

ガス雰囲気については温度 160°C 、水分20%、空気雰囲気を中心とした。ダイオキシン問題を契機にバグフィルタの運転温度は 200°C 未満とすることが指導されており²⁹⁾、また水分の凝縮温度などから考慮して 160°C とした。ガス組成については、実ガスは多種多様なガスから構成されているが、ラボスケール実験で正確に模擬することは難しく、水銀除去への多大な影響がある塩化水素および酸素の有無を考慮して空気雰囲気とした。

フィルタ部については、集じんされるまでの温度履歴などには変化がないであろうことから、全連続式ストーカタイプの都市ごみ焼却施設の電気集じん機から採取した飛灰(EP灰A)を主として用いた。酸性ガス処理設備は湿式スクラバーであったので、水酸化カルシウムや炭酸カルシウムの吹き込みはなされていない。また、水酸化カルシウムの吹き込みにより飛灰の組成は異なるが、水銀除去特性には大きな影響はない

Table 2.2 Experimental Conditions in the Case of Fly Ash

Mercury Species and Concentration	HgCl ₂ , M-Hg: $500 \sim 1,000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ $5,000 \sim 10,000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (for Xray Diffraction)
Temperature	120, 160, 200 $^\circ\text{C}$
Moisture	0, 20, 40 %
HCl Concentration	0 \sim 1,000 ppm
Filtration Rate	1.0 m/min
Type of Filter Paper	Glass Fiber Filter
Thickness of Filtering Layer	2, 5 mm
Grain and Powder	Fly Ash A, Fly Ash B, Calcined Fly Ash A
Operating Time	180 min 1,440 min (for Xray Diffraction)

ことが確かめられており²⁴⁾、吹き込んでいない灰を使用することは、本実験の目的には支障がないと考えた。比較のために、水酸化カルシウムを吹き込んでいる飛灰（EP灰B）も用いた。これら飛灰はすべて、500 μm の篩を通し、粒径の大きなペーパーフレークはあらかじめ取り除いた。

詳しくは後述するが、EP灰Aには5.56%の未燃炭素が含まれていた。そのため、800℃、1時間、電気炉で灰化した。この灰化した焼成EP灰A（焼成EP灰A）をベースに、未燃炭素代用として活性炭A（ヤシガラ炭、325mesh90%パス）を一律5%（焼成EP灰A：添加物=95：5）添加して用いた。また焼成前の飛灰の未燃炭素含有量が5.56%であったため、各化合物を5%添加した。

また、本実験の除去率は、実験時間（3時間）内に吸収液に捕集された入口、出口の水銀量をガス量で割ることにより濃度（標準状態）に換算し、式（2.1）により求めた。ゆえに、3時間の平均的な除去率を意味する。実際のバグフィルタの逆洗間隔は差圧あるいは時間により制御されていることが多く、付着ばいじん量などにも影響されることから判断が難しいが、同等以上と考えられる³²⁾。

$$\text{除去率(\%)} = \frac{\text{入口濃度}(\mu\text{g} / \text{Nm}^3) - \text{出口濃度}(\mu\text{g} / \text{Nm}^3)}{\text{入口濃度}(\mu\text{g} / \text{Nm}^3)} \times 100 \quad (2.1)$$

2.3.3 実験結果および考察

2.3.3.1 予備的検討

(1) 湿式吸収法と連続分析計の相関

湿式吸収法と連続分析計で測定した水銀濃度の相関関係を Figure 2.4 に示す。この結果には次節の活性炭による実験内容も含んでいるが、反応容器入口側、出口側ともに相関係数は $r = 0.99$ であった。連続分析計は使用に先立ち、金属水銀ガスを流して湿式吸収法で校正しているため、同一の値を示さなければならないが、手分析上の誤差も含まれることを考慮すると、両者の値はよく一致しているといってよい。連続分析

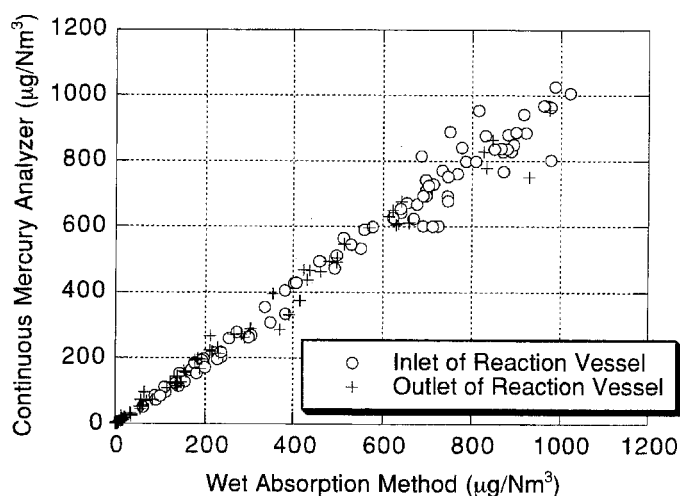


Figure 2.4 Relationship between Wet Absorption Method and Continuous Mercury Analyzer

計自体も現在ではJISに記載された方法であるが、以下に用いる値には、湿式吸収法の値を採用した。

(2) 物質収支

一部の条件に関する水銀除去実験に関しては、粉粒体の前後での水銀の物質収支がとれているかを確認するために、粉粒体中の水銀濃度も湿式分解することによって測定した³³⁾。また、反応容器前後のガス収支も算出した。ガスのリークは反応容器通過後のサンプリング部においても認められるが特定しにくいいため、ガスのすべての経路におけるリークを反応容器でのリークであるとして計算を行った。ガス収支は大半が80%以上であり、水銀収支は入口、出口ガス濃度および粉粒体、ろ紙中の水銀濃度を測定して算出すると、ほとんどが70~100%であった。これらの結果より実験データの信頼性が確認され、上記に示した式(2.1)で除去率を算出してよいことがわかった。

(3) ブランク実験

ブランク実験とは、反応容器の中にガラス繊維ろ紙のみをセットし、粉粒体は充填しない状態で模擬ガスを流した実験である。その結果、金属水銀ガスの場合には温度120℃においても除去傾向は示さなかったが、塩化第二水銀ガスの場合120、160℃の両温度ともに~40%程度の除去率を示した。ろ紙中の水銀は湿式分解することにより測定したが、若干物質収支から算出される量よりは少ないが検出され、この結果より塩化第二水銀の場合、ガラス繊維ろ紙部により水銀が捕捉されることがわかった。しかし、粉粒体が明白な除去効果を示すものに関しては、水銀がろ紙によって除去されているとはいえず、各除去率の補正は行わないこととした。

2.3.3.2 飛灰の種類による除去特性

まず、飛灰(EP灰A、EP灰B、焼成EP灰A)について組成分析を行った。組成分析は下水試験法および底質調査法に基づき行った^{33,34)}。この結果をTable2.3に示した。飛灰中の炭素については3項目の分析を行った。固定炭素はJIS M8812に基づいて次の式(2.2)より計算した。

$$\text{固定炭素 (\%)} = 100 - \{\text{灰分 (\%)} + \text{揮発分 (\%)}\} \quad (2.2)$$

この方法で炭素分を測定すると試料中に含まれる炭酸塩からの二酸化炭素と燃焼による二酸化炭素が試料中の酸化カルシウム等に吸収されるために誤差が大きくなる。そこでJIS M8813に規定されたシェフィールド高温法³⁵⁾とガスクロマトグラフ法での定量を組み合わせ、総炭素量を測定することにした。燃焼温度の差により未燃炭素と炭酸塩を分別定量しようとしたが、うまくいかないため酸処理(塩酸)による分別定量を行った。飛灰中の未燃炭素は飛灰を塩酸処理して炭酸塩を除去した後、シェ

フィールド高温法とガスクロマトグラフ法から測定した炭素量のことであり、表中では炭素 (酸処理) と記している。未燃炭素含有量は、EP 灰 A > EP 灰 B > 焼成 EP 灰 A の順に、平均粒径、BET 比表面積も、EP 灰 A > EP 灰 B > 焼成 EP 灰 A の順に大きくなった。焼成前後で濃度に差があるものがみられ、炭素以外に化学変化が生じた物質があると考えられるが、水銀除去に明確な効果があるとは考えず、特に追究しなかった。pH の低下については上にも述べたように酸化カルシウムによる二酸化炭素の吸収によるものと考えられる。

未燃炭素含有量を横軸に除去率を縦軸に表した図が Figure 2.5 である。未燃炭素含有量と除去率には正の相関が認められ、未燃炭素含有量が大きくなると除去率が高くなり、温度の高低があっても高い除去率を示すことが分かった。BET 比表面積と除去率の関係についても同様の傾向が得られた。未燃炭素含有量は飛灰の水銀除去能を表す良い指標となると考えられる。このことは実際の飛灰における水銀の存在部位に関して、調査した結果からも裏付けられる³⁶⁾。Table 2.4 に飛灰の粒径別の水銀の濃度分布を示した。水銀は通常の排ガス処理設備の温度ではガス状で存在するため、凝縮により飛灰中に含まれることが支配的ならば、44 μ m 以下の画分に多く含まれるはずであるが、未燃炭素

Table 2.3 Composition of Fly Ash A, Fly Ash B and Calcined Fly Ash A

Sections	Fly Ash A	Fly Ash B	Calcined Fly Ash A	Activated Carbon
Water Content (%)	0.53	0.91	0.0	
Ignition Loss (800°C) (%)	6.7	5.9	0.0	
Fixed Carbon (%)	6.75	24.34	13.39	
Unburned Carbon (%) (No Treatment)	6.91	3.17	5.29	
Unburned Carbon (%) (Acid Treatment)	5.56	2.95	<0.01	
Total-S (%)	1.30	1.99	1.58	
Total-Cl (%)	7.57	13.99	8.55	
Total-P (%)	0.60	0.47	0.80	
SiO ₂ (%)	22.3	11.4	24.4	
Al ₂ O ₃ (%)	10.9	11.5	11.0	
Fe ₂ O ₃ (%)	1.6	3.2	2.0	
CaO (%)	14.7	42.9	14.6	
Na ₂ O (%)	4.5	4.4	7.9	
K ₂ O (%)	5.1	0.27	4.3	
MgO (%)	3.9	1.6	4.1	
Zn (%)	1.8	0.006	1.6	
Pb (mg/kg)	960	40	1,900	
Cu (mg/kg)	620	440	1,600	
Cd (mg/kg)	140	<0.1	130	
As (mg/kg)	37	18	32	
Ni (mg/kg)	58	26	42	
Mn (mg/kg)	47	1,800	510	
Total-Cr (mg/kg)	220	200	170	
Hg (mg/kg)	3.8	0.36	0.02	
Water-soluble Matter Content * (%)	21.7	42.9	24.2	
pH (Effluent) *	11.0	12.3	7.2	
B.E.T Specific Surface Area (m ² /g)	23.8	4.37	1.59	1,050
Total Volume of Fine Pores (ml/g)	0.027	0.018	0.008	0.603
Geometrical Means of Particle Diameter (μ m)	31.94	15.31	34.10	6.32

*:Wet basis

成分が多い 500 μm 以上の飛灰に水銀が濃縮されていることが明らかになった。また、Fly Ash Jにおいて 44 μm 以下にもかなり高濃度に含まれるのはこの施設のみ活性炭噴霧を行っているからであると推測された。また、大気中の水銀に関する知見においても有機物の多い粒子に水銀が濃縮されることが示されている^{37,38)}。

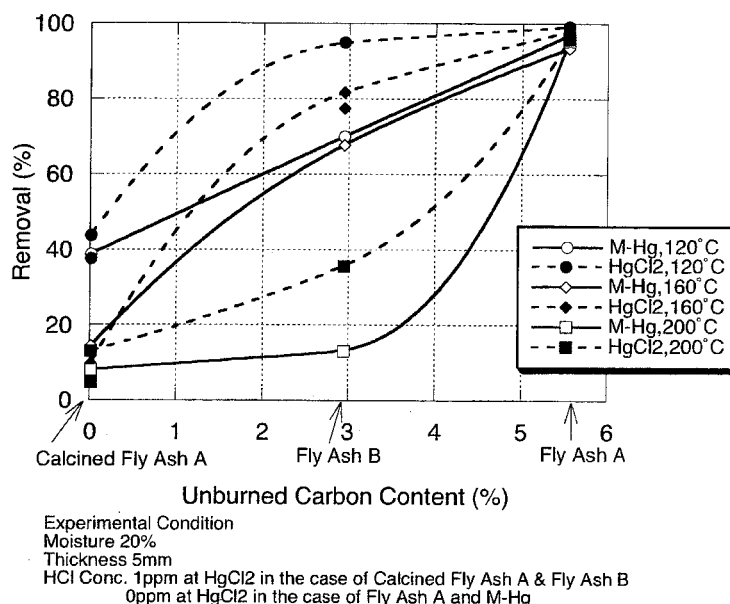


Figure 2.5 Relationship between Unburned Carbon Content and Mercury Removal

2.3.3.3 温度による除去特性

温度と除去率の関係を

Figure 2.6 に示す。塩化第二水銀ガス、金属水銀ガスともに温度が低い方が除去率が高くなった。EP 灰 A は 200℃でも水銀ガスの形態による差がなく、90%以上の除去率を示した。EP 灰 B は塩化第二水銀ガスの方が除去率が高く、120℃で 95%の高除去率を示したが、200℃では 36%と高温による除去率の低下割合が大きかった。この傾向は他の研究者らによっても確かめられており、EP 灰 A については西谷らのデータ^{24,39)}と一致しているが、焼成 EP 灰 A は水銀ガスの形態による除去率の差は認められず、温度が 120℃でも 40%程度の低い除去率にとどまり、水銀除去に効果がなかった。

Table 2.4 Mercury Concentration in Fly ash by Particle size

Fly Ash	Furnace Type	Operation Type	Dust Collector	Acid Gas Treatment	Weight (%)				Unburned Carbon (%)				BET Surface Area (m ² /g)				Hg (mg/kg)			
					>500 μm	106-500 μm	44-106 μm	<44 μm	>500 μm	106-500 μm	44-106 μm	<44 μm	>500 μm	106-500 μm	44-106 μm	<44 μm	>500 μm	106-500 μm	44-106 μm	<44 μm
C	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	1.1	40.4	49.8	8.7	26	1.5	N.D.	0.59	29	3.6	3.1	3	34	N.D.	2.3	N.D.
D	Stoker	Continuous	ESP	Dry Process (Ca(OH) ₂)	12.5	52.4	25.0	10.1	6.2	0.91	0.89	0.94	43	6	3.7	5.5	-	N.D.	N.D.	N.D.
E	Stoker	Continuous	ESP	Dry Process (Ca(OH) ₂)	3.2	43.4	48.8	4.6	27	4.2	1.7	0.86	98	9.9	5.6	7.3	39	3.4	N.D.	1.1
F	Stoker	Continuous	ESP	Dry Process (Ca(OH) ₂)	2.2	32.0	39.3	26.5	38	4.5	2.2	1.2	230	13	12	8	49	12	13	13
G	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	5.4	37.1	37.9	19.6	50	4.6	2.6	2.0	110	15	4.8	6	-	7.8	5.6	7.8
H	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	1.2	30.2	58.0	10.6	31	1.1	0.45	0.29	87	3.4	2.8	2.8	120	-	-	-
I	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	7.7	46.9	34.7	10.7	45	2.2	1.8	2.6	-	-	-	-	28	13	12	17
J	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	3.4	42.7	46.2	7.7	18	1.4	2.3	5.9	-	-	-	-	37	12	17	50

塩化第二水銀ガスの場合における粉粒体通過前後の水溶性・非水溶性水銀濃度の変化を Figure 2.7 に示した。Figure 2.7 では入口全体の濃度を 100 として、これに対して出口で測定される水溶性・非水溶性水銀濃度の割合を表した。除去率が低く、入口、出口側ともに総水銀濃度が変わらない場合は、入口側の水溶性水銀の一部が粉粒体中で形態変化を起こし、出口側で非水溶性水銀となっていることがわかる。この現象は温度が高い場合に顕著であるが、低い温度の場合は非水溶性水銀も粉粒体層で除去され、出口側で減少した。金属水銀ガスの同条件 (温度、層厚、水分等) での実験データをもとに、入口、出口での非水溶性水銀は金属水銀であると仮定して、塩化第二水銀ガスの場合に入口側の水溶性水銀が粉粒体を通過する際にどのくらいの割合で非水溶性水銀に形態変化を起こしているかを以下の式 (2.3) にしたがって算出した。金属水銀ガスで同条件のデータが無いものは比較対照できず、金属水銀ガスが 100% 粉粒体中を通過する際、除去されないと仮定して算出している。ゆえに、対照データの無いものは実際の形態変化率はこれよりも高くなるはずである。

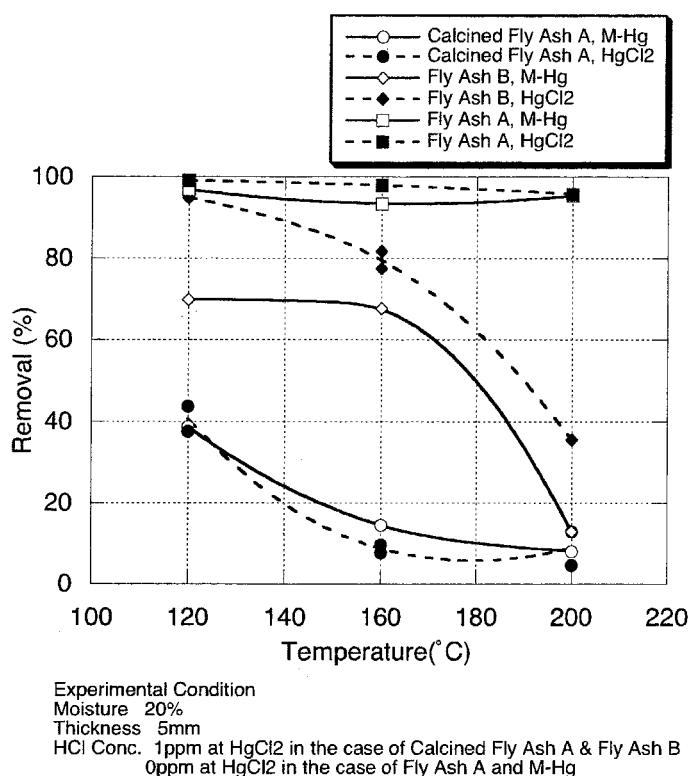


Figure 2.6 Relationship between Temperature and Mercury Removal

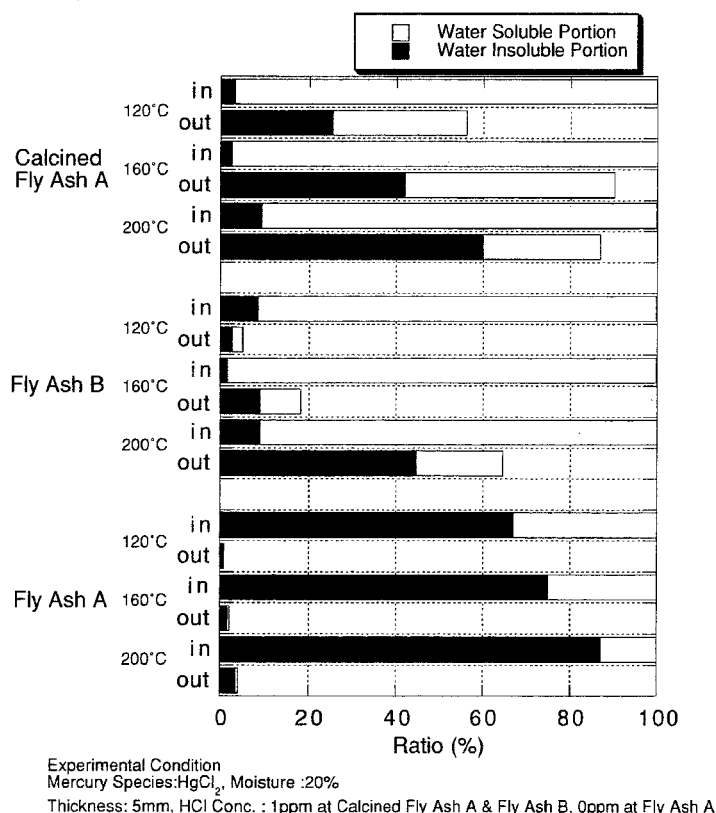


Figure 2.7 The Change of Water Soluble and Insoluble Mercury Concentration at Inlet and Outlet of Reaction Vessel

$$\text{形態変化率(\%)} = \frac{D-C \times \frac{MD}{MC}}{A} \times 100 \quad (2.3)$$

A : 入口水溶性水銀濃度 (HgCl_2 ガス)

C : 入口非水溶性水銀濃度 (HgCl_2 ガス)

D : 出口非水溶性水銀濃度 (HgCl_2 ガス)

MC : 入口非水溶性水銀濃度 (Metal-Hg ガス)

MD : 出口非水溶性水銀濃度 (Metal-Hg ガス)

この結果から、温度と形態変化率の関係を Figure2.8 に示す。この図から焼成 EP 灰 A も EP 灰 B も温度に比例して形態変化率が大きくなることがわかる。このことは、飛灰のある成分と反応しているのか、飛灰が触媒として寄与しているのかは分からないが、ある種の活性を持ち合わせていることを示唆しており、おそらく、飛灰中では塩化第二水銀の形で存在しておらず、別の形態で存在していると推測された。

2.3.3.4 層厚による除去特性

ドイツのデュッセルドルフの焼却炉で、堆積層内の水銀分布が測定されている例では、25mm ある内の最初の 5mm に多量の水銀が吸着されており、後方へ進むほど水銀含有量が少ないと報告されていることから⁴⁰⁾、層厚の影響は大きいと推測される。逆洗方式の違いで層厚には差があり、パルスジェット方式では 5~10mm で、逆洗方式では 10~20mm であるといわれている。本研究ではろ紙上の飛灰充填量がやや実プラントにおけるろ布への付着量よりも大きいことが想定されるため、EP 灰 A を用いて、粉粒体層の層厚を 2mm と 5mm に変化させた場合の影響について実験を行った。層厚と除去率の関係を Figure2.9 に示す。層厚が厚い方が除去率が高くなる傾向がみられた。今回の実験では 3 時間、160℃、2mm の場合で 80% 程度除去できているので、払い落とし後の非常に層厚が薄くなった時でも水銀除去能は高率を保つことができると考えられた。金属水銀ガスの方は層厚による差はない結果となり、2mm

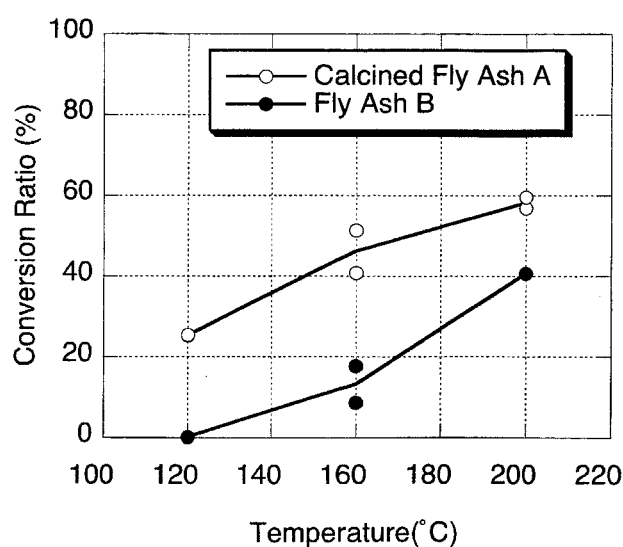


Figure 2.8 The Effect of Temperature on Mercury Species

においては塩化第二水銀ガスよりも除去率は高くなっていた。これは入口濃度の違い等による効率の差であると考えられた。

なお、2mm、5mmの時の圧損はそれぞれ、20～30、50～70mmH₂Oであり、逆洗をかけるための圧損値100～150mmH₂Oに比較すると低く、最大付着量以下での実験結果であり、付着量と圧損が比例関係あることを考慮すると³²⁾、層厚が5mmの場合はほぼ逆洗間隔の真ん中あたりの除去率を求めていると推測された。

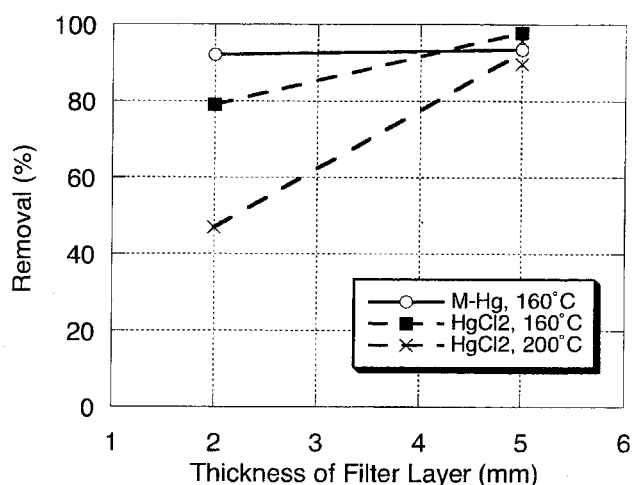


Figure 2.9 Relationship between Thickness of Fly Ash Layer and Mercury Removal

2.3.3.5 吸脱着実験

除去機構の解明のため吸脱着実験を行った。Figure 2.10 に金属水銀ガス、EP 灰 A の

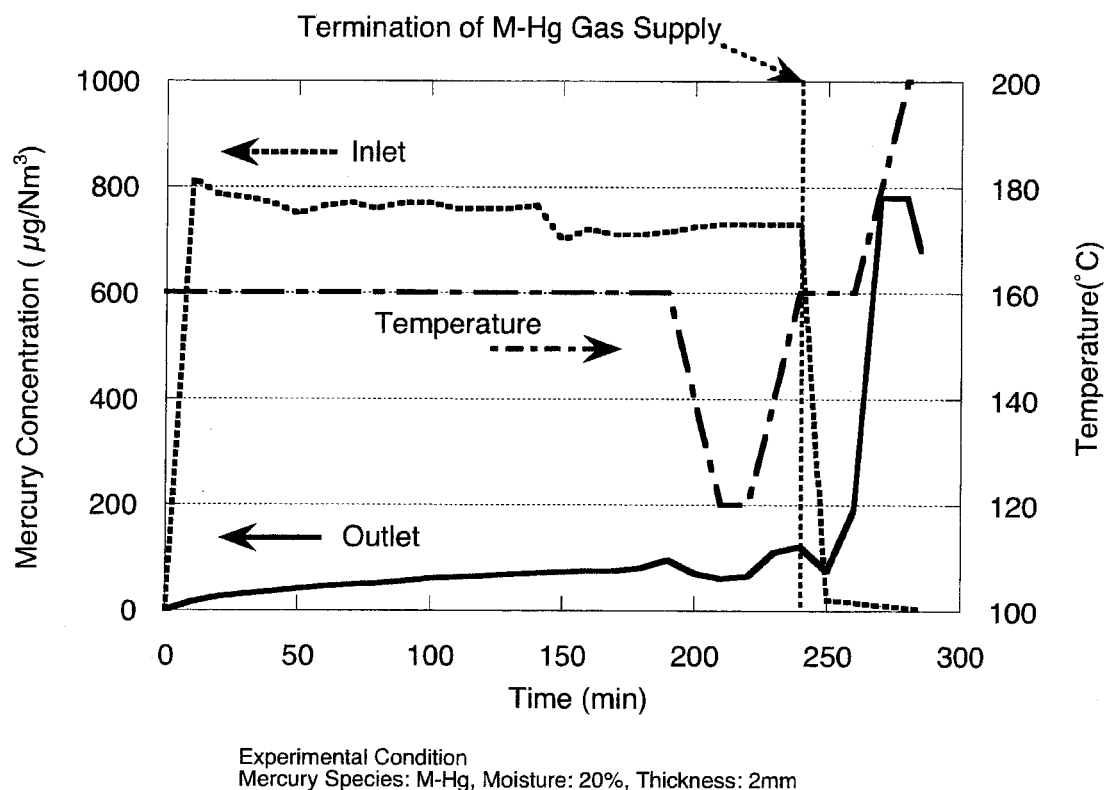


Figure 2.10 Continuous Monitoring Results of Adsorption and Desorption Experiments Using Metal Mercury and Fly Ash A

場合の結果を示す。水銀ガスの通気実験を温度 160℃、水分 20%、層厚 2mm の条件下で 3 時間行った後、温度を 160℃から 120℃に下げた。出口側の水銀濃度は温度とともに小さくなった。120℃での水銀濃度が安定した後 160℃に昇温した。160℃での水銀濃度は 120℃に下げる前の 160℃での水銀濃度に比べ、やや大きい値を示した。160℃になった時点で水銀ガスの供給を停止して、入口、出口ともに水銀濃度の低下を確認した後、200℃まで昇温した。出口側は水銀濃度は急激に大きくなり、ピークを示した。塩化第二水銀ガスについても同じ挙動を示した。ピークが見られた後の出口側の水銀連続分析計の指示値を外挿して 200℃に上昇させた場合の水銀放出率を試算すると、200℃までの水銀吸着量に対して金属水銀ガスの場合で 48%、塩化第二水銀ガスの場合で 44%が放出されていた。これら一連の挙動から水銀ガスの吸着が温度に大きく依存するといえ、飛灰の水銀除去機構は化学反応が生じていたとしても比較的弱い結合しか生じておらず、物理的吸着に近い挙動を示すことが確認された。

2.3.4 まとめ

飛灰の水銀除去特性を把握するため、バグフィルターを想定した実験装置を作成し、水銀除去実験を行った。未燃炭素含有量、温度、層厚、ガス中の水銀の形態といった各影響因子の強さについて、本実験結果からの見解を以下に示した。

未燃炭素含有量と温度が大きな影響因子であるといえる。未燃炭素含有量が大きくなると除去率が高くなり、未燃炭素を消失させた飛灰では温度を低下させても除去できなかった。つまり、未燃炭素は飛灰の水銀除去能を示す良い指標であるといえる。このことは飛灰の粒径別分画による結果からも未燃炭素と水銀とは密接な関係があることが裏付けられた。

温度については、低下させる方が水銀除去率が向上した。特に未燃炭素がない焼成 EP 灰 A でも 120℃まで低下させると 40%程度の除去効果を示した。吸脱着試験にみられたように水銀除去には大きな温度依存性があるため、物理的吸着による影響は大きいと考えられる。しかし、塩化第二水銀の場合、飛灰を通過する際に形態変化を受けていることがわかり、その変化率は温度の上昇とともに増加した。これは、塩化第二水銀の飛灰堆積層による除去が単なる物理的吸着だけでなく、飛灰中でなんらかの化学変化を伴っている証拠である。物理的吸着では吸着体は特に温度を上げると変化しないで容易に放出できる。化学的吸着では吸着体の結合力が物理的吸着と異なる。一般に気体を除去するにはいっそう高い温度が必要であり、過程は不可逆で吸着体と固体間の結合がたいへん強いので、初めに吸着された気体とは違った状態となって出てくる^{41,42)}。塩化第二水銀の場合は化学吸着されているといえ、本実験では飛灰堆積層によ

る水銀除去機構は、単なる物理吸着ではなく、化学反応を伴うものであることが推測された。

2.4 活性炭による水銀除去実験

2.4.1 概説

飛灰の水銀除去特性から、飛灰中の未燃炭素含有量が水銀除去に大きな影響を及ぼすことが前節で明らかになった。さらに飛灰を焼成したものに活性炭を未燃炭素と同程度混合した結果、飛灰での水銀除去を再現することができた。このことから、未燃炭素の代用として活性炭を焼成飛灰に添加することで模擬飛灰を作成し、活性炭の混合割合を変化させることで飛灰堆積層での水銀除去機構をさらに明確にすることが可能であると考え、実験を行った。また、ダイオキシン対策の一つとして、二次燃焼室での完全燃焼が推奨されており、今後は飛灰中の未燃炭素含有量が低減していくことが推測される³¹⁾。一方で、排ガス処理設備でのダイオキシン対策として活性炭の噴霧が一つの方策として取り上げられている。活性炭噴霧は既存の設備の改造を最小限で済ますことができ、暫定的な措置としては最も採られやすい対策である。活性炭噴霧が行われた時に排ガス中の水銀にはどのような挙動が起こるのか、また水銀除去には飛灰中にどの程度含まれることが必要なのか確かめなければならない。この点からも焼成飛灰に活性炭を添加して模擬飛灰を作成し、実験を行うことは意義深い。

本節では、まず活性炭の種類に関する検討を行ったうえで、添加割合、温度、塩化水素などの因子が水銀除去にどのような影響を及ぼすのか実験的に検討し、明らかにした。また、同時に水銀除去機構を明確にするためX線回折分析を用いて粉粒体中の水銀形態を同定することを試みた。最後に、実験から明らかになった塩化第二水銀ガスの除去機構をモデル化し、そのモデルによって反応速度論からの考察を行った。

2.4.2 実験方法

2.4.2.1 実験装置

実験装置は、2.3に用いたものと同じものを用いた。塩化水素ガスを雰囲気ガスに混合させる場合は、塩化第二水銀溶液注入点の直前にてボンベまたはマイクロフィーダーで供給した。

2.4.2.2 実験条件

実験条件について、Table2.5に示した。水銀形態は前節同様に主に、塩化第二水銀ガスを用いた。ガス雰囲気については、都市ごみ焼却排ガスを考える場合、塩化水素は

非常に重要な因子であり、通常は水銀除去にプラスの効果をもたらすことが報告されている^{4-8,27,28)}。しかし、本実験ではこの塩化水素が非常に低い状況でも水銀を除去できることを目指したため、通常の実験ではガス雰囲気として使用せず、塩化水素の効果をみる実験においては1~1000ppmの範囲で変化させた。ただし、上記にも述べたように、塩化第二水銀ガスを用いた実験では、共存ガスとして塩化水素が1ppm程度存在することとなった。

Table 2.5 Experiment Conditions in the Case of Calcined Fly Ash A with Activated Carbon

Mercury Species and Concentration	HgCl ₂ , M-Hg: 500~1,000 μ g/Nm ³ 5,000~10,000 μ g/Nm ³ (for X-ray Diffraction)
Temperature	120, 140, 160, 180, 200 °C
Moisture	20 %
HCl Concentration	1~1,000 ppm
Filtration Rate	1.0 m/min
Types of Filter Paper	Glass Fiber Filter
Thickness of Filtering Layer	5 mm
Grain and Powder	Calcined Fly Ash A, Activated Carbon(BFG, Shirasagi Gx, Yallourn Coal, Lignite, Shirasagi C, LGK, GL-50), Zeolite
Operating Time	180 min 1,440 min (for X-ray Diffraction)

フィルターに充填する物質について、ベースとした粉粒体は焼成EP灰Aであり、これに活性炭を重量比で0.25%~10%（活性炭のみ）添加した。また、活性炭だけの水銀除去効果についても検討した。活性炭は主にヤシガラ炭（BFG）を用い、種類に関する検討を行う場合は石炭、木粉炭、ピート炭を用いた。比較として合成吸着剤の一つであるゼオライト（ゼオラムF-9：東ソー製）についても比較検討した。また、塩化水素の影響を確認する実験では、一部の実験で飛灰ロットが異なった。

Table 2.6 XRD Analysis Conditions

X ray	Cu K α θ 1
Voltage	50kV
Current	200mA
Scan Speed	2 θ =4.000° /min
Scan Step	0.020°
Scan Range	5.000-90.000°

X線回折分析を行うための試料については、水銀濃度を10倍程度に高めた条件で長時間の除去実験を行った。X線回折分析装置は理学電機製のRAD- γ B、高輝度タイプを用いた。分析条件をTable 2.6に示した。

除去率の算出方法および測定時間は前節と同様とした。

2.4.3 実験結果および考察

2.4.3.1 活性炭の種類による違い

排水中の水銀処理において活性炭が使用される場合には、いくつかの活性炭種によりその除去率が異なることが報告されている^{43,45)}。したがって、前節で用いた活性炭（BFG：ヤシガラ炭）以外の活性炭にも同等の水銀除去効果があるか調査するため、6

Table 2.7 The Specification of Each Activated Carbon

Name	Material	Maker or Seller	Remark
BFG	Coconuts Shell	Catalar Industries	325mesh, 90%pass, Ash:2-3%
Shirasagi Gx	Coconuts Shell	Takeda Chemical Industries	for air cleaning
Yallourn Coal	Brown Coal	Mitsui Engi. & Ship. Co.	low cost
Lignite	Brown Coal	Mitsui & Co.	low cost
Shirasagi C	Wood	Takeda Chemical Industries	for air cleaning & waste water
LGK	Coal	Takeda Chemical Industries	for air cleaning & waste water
GL-50	Peat	Norit	for air cleaning

種類の活性炭類を選定して、160℃、水分20%、塩化第二水銀ガス、空気雰囲気にて実験を行った。各活性炭の性状についてはTable2.7に示した。白鷺Gx（ヤシガラ）、ゼオライトについては5wt%（内数）、白鷺C（木粉）、LGK（石炭）、GL-50（ピート）については3wt%（内数）を焼成EP灰Aに添加した。

活性炭の種類別の除去率の比較をFigure2.11に示した。すべての活性炭について約90%程度以上の除去率を示したが、ゼオライトは19.3%と除去率は低かった。ゼオライトの比表面積は活性炭と同等の1000m²/gであり、単なる物理吸着が水銀除去の支配的な機構であれば同等の除去効果を示すはずである。このことから、たとえ比表面積が大きくともシリカ・アルミナからなる人工吸着剤では水銀除去は不可能であり、活性炭特有の性質が関与していることが推測された。活性炭の中では、平均粒径と除去率の関係を見ると、平

均粒径の大きな白鷺Gxはやや除去率が低く、平均粒径の小さい白鷺C、LGKは高い傾向が見られた。活性炭にはメソ孔、マイクロ孔などがあるため⁴⁶⁻⁴⁸）、単純に粒径の大小では判断しにくい、一般に粒径が小さいほど比表面積は大きくなることから、活性炭の比表面積が除去率に影響して

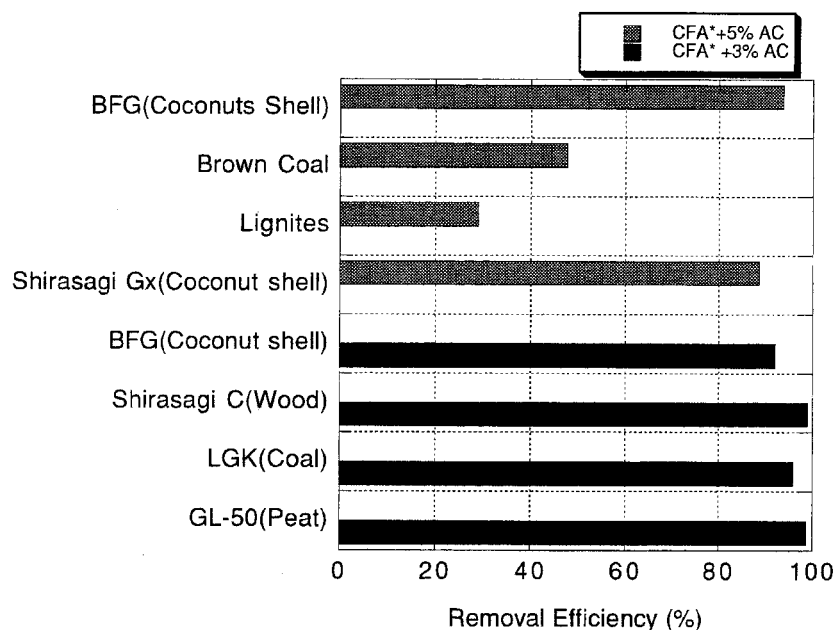


Figure 2.11 Comparison of Mercury Removals Using Various Kinds of Activated Carbon

いることが示唆され、活性炭への吸着が水銀除去の主たる機構の一つであることが確認された。

2.4.3.2 温度の影響

活性炭添加した粉粒体による水銀除去において温度と除去率の関係について、Figure 2.12 と Figure 2.13 に整理した。Figure 2.12 は塩化第二水銀ガス、水分 20%、空気雰囲気の場合であり、活性炭の添加割合に関係なく、低温にすることで除去率が高くなった。活性炭量 1～10% のものに関しては、120℃まで下げると除去率は 90% 以上であった。除去率の変化は 120℃から 160℃ではあまり大きくないが、160℃から 200℃では大きく下がった。バグフィルタは 160～200℃の間で運転されていることが多いことから、できる限りの低温化をさらに目指すべきである。活性炭量については次に詳しく検討するが、活性炭量 100% では極端に除去率が低く、活性炭を付加しない焼成 EP 灰 A の場合と除去率は変わらなかった。

Figure 2.13 では、金属水銀ガスと塩化第二水銀ガスの場合の温度と除去率の関係を比較した。添加量が 5% の時は塩化第二水銀ガスの方がやや除去率は高いが、水銀ガスの形態の違いによる明確な差はなく、両形態で除去率

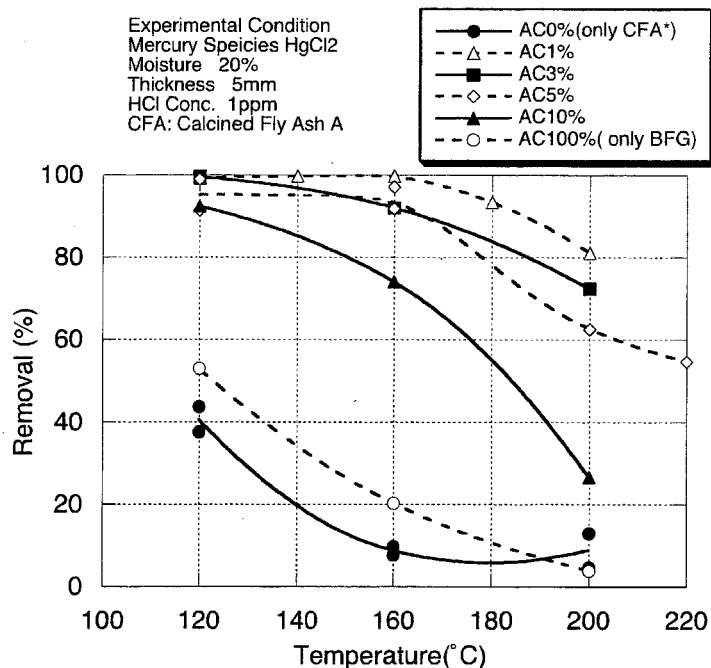


Figure 2.12 Relationship between Temperature and Mercury Removal

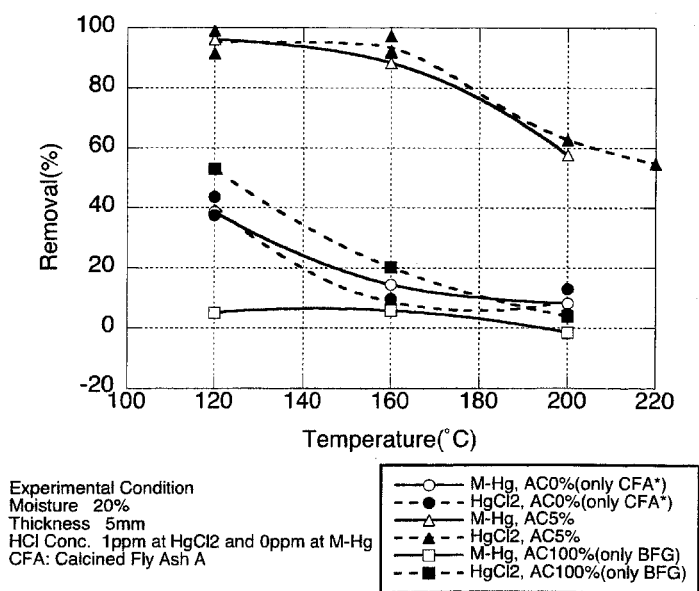


Figure 2.13 Comparison of Effects of Temperature on Mercury Species

は160℃で90%程度と高かった。活性炭量100%の時は金属水銀ガスの方は温度によってほとんど除去率に変化がなく、120℃でも10%以下の低除去率となった。塩化第二水銀ガスにおいても120℃で53.0%と除去率は高いとはいえなかった。この結果は、非常に注目される。バグフィルタ前での活性炭噴霧以外にも、活性炭を使用した微量汚染物質除去設備として活性炭吸着塔がある。この活性炭吸着塔では同時にNO_xの触媒分解も行うために140～160℃前後の温度に保たれている。このような塩化水素の非常に低い状態では、活性炭吸着塔で水銀の高効率除去が期待できなくなる点に注意せねばならない。現実にはダイオキシン類やPCBsのような微量有機汚染物質よりも水銀の活性炭吸着塔での破過時間は早いことが報告されている⁴⁹⁾。

2.4.3.3 活性炭の混合割合による影響

前節の実験で、未燃炭素含有量の違いによる飛灰の除去率の違いが確認されたため、活性炭の混合割合が水銀除去率に与える影響を調べることは重要である。また、この活性炭の混合割合が明らかになれば、排ガス処理設備における水銀除去のための活性炭噴霧量の目安になる。

塩化第二水銀ガスにおける活性炭の混合割合(0～10%)と除去率の関係をFigure 2.14に示した。160℃の場合、活性炭の混合割合が0%つまり焼成EP灰Aでは除去率10%程度と低いが、活性炭の混合割合が0.25%で除去率が66%、0.5%で89%、1%で98%と混合割合の増加とともに除去率は高くなった。しかし、混合割合が1%を超えると混合割合の増加につれて除去率は低くなり、活性炭の混合割合が10%では74%、100%つまり活性炭のみでは20%

にまで低下した。他の温度でも同じ傾向が認められた。焼成EP灰Aおよび活性炭は互いに単味の状態であると除去率は低く、水銀除去に効果がないといえた。しかし、両粉粒体を混合することにより除去率は飛躍的に向上した。これは、明らかに、活性炭だけに水銀除去が依存するのではなく、ベースとなる焼成飛灰

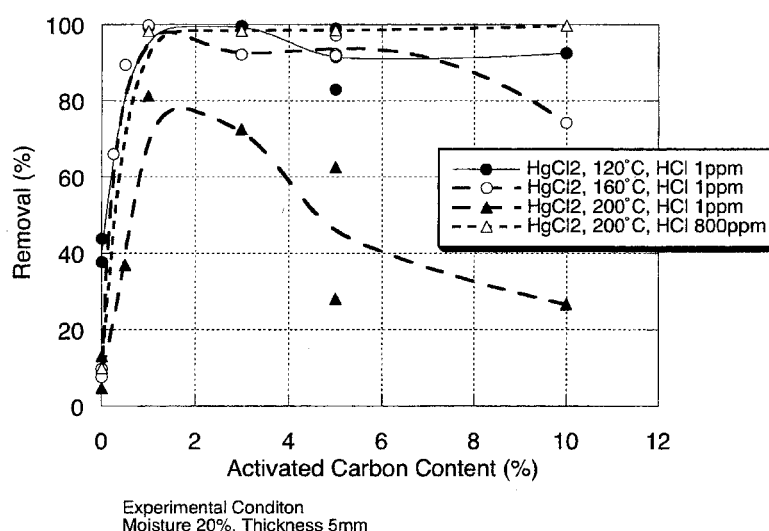


Figure 2.14 Relationship between Activated Carbon Content in Calcined Fly Ash A and Mercury Removal

の影響を受けており、その相互複合作用により、塩化第二水銀が除去されることを示している。本実験で用いた焼成EP灰Aでは活性炭の混合割合が1%付近で除去率が最大となった。金属水銀ガスの場合については、活性炭割合が低い時のデータを取っていないために本実験からは断言できないが、西谷らによる実験室ベースの同様の実験にて、同じような複合作用が認められている。その報告中で、西谷らは水溶性の塩類が水銀除去に影響を及ぼすことを指摘した⁵⁰⁾。ベースとなる焼成飛灰中のどの物質が、活性炭との相互作用を生じさせているのかについては、次節において詳しく検討した。

2.4.3.4 粉粒体中での水銀の形態変化

塩化第二水銀ガスの場合における粉粒体層通過前後の水溶性・非水溶性水銀濃度の変化をFigure2.15とFigure2.16に示した。粉粒体層通過前は水溶性水銀がほとんどであるが、通過後は逆に非水溶性水銀がほとんどであり、水溶性から非水溶性に形態変化していることが分かった。同温度であれば活性炭の混合割合が大きくなるにつれ、また同一の混合割合であれば温度が高くなるにつれ、出口での非水溶性水銀は増加した。ただし、出口の水溶性水銀の濃度は温度、活性炭量に依存せずほぼ一定で $6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下であった。焼成EP灰Aの場合は出口の水溶性水銀濃度は $100\sim 400 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度であり、明らかに活性炭の混合が塩化第二水銀から別の水銀形態へと変化させていることから、その反応の場は活性炭上であると推測された。Figure2.7の飛灰の場合と比較すると活性炭を添加した粉粒体では水銀の形態変化がより明確に現れた。

2.4.3.5 塩化水素の影響

塩化水素ガスは、水銀の形態変化に影響を与え、水銀除去に非常に重要な因子であることが報告されている^{4-8,27,28)}。しかし、その多くは高温域での塩化水素の影響による金属水銀から塩化第二水銀への形態変化に関

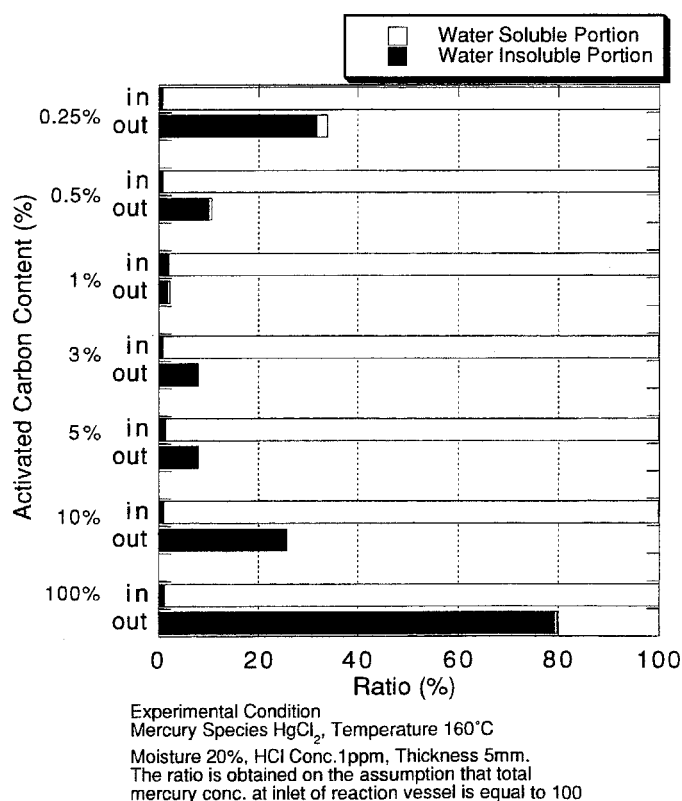


Figure 2.15 The Change of Water Soluble and Insoluble Mercury Concentration at Inlet and Outlet of Reaction Vessel at the temperature of 160°C

するものと洗煙排水中での水銀の挙動に関するもので、排ガス処理温度域でのHClの影響についての報告は少ない²⁸⁾。これは、乾式法での水銀除去を想定していないことと、実機での実験では塩化水素濃度を制御することは難しいことによると考えられる。本研究では、排ガス処理温度域での塩化水素の影響と塩化水素濃度の量的な影響を明らかにするために実験を行った。なお、一部のデータは、同じロットの焼成EP灰Aがなくなってしまったので、同一のESPから別の時期に採取した飛灰を同様に焼成し、焼成EP灰A'を作成し、実験をおこなった。このことから若干除去率に差がでており、ここでは、ベースの焼成飛灰ごとに結果を整理した。

1) 焼成EP灰Aの場合

a) 塩化第二水銀ガス

焼成EP灰Aをベースとした場合は、活性炭の混合割合の変化に対する塩化水素の影響を確かめるために、塩化第二水銀ガスに塩化水素を600～1200ppm程度混合させ、200℃において実験した。

Figure2.17をみると、活性炭の混合割合に関わらず、全ての条件で200℃においても除去率は98.3%以上で非常に除去率は高くなり、混合割合が増加すると除去率がやや高くなる傾向を示した。この傾向は塩化水素を混合して

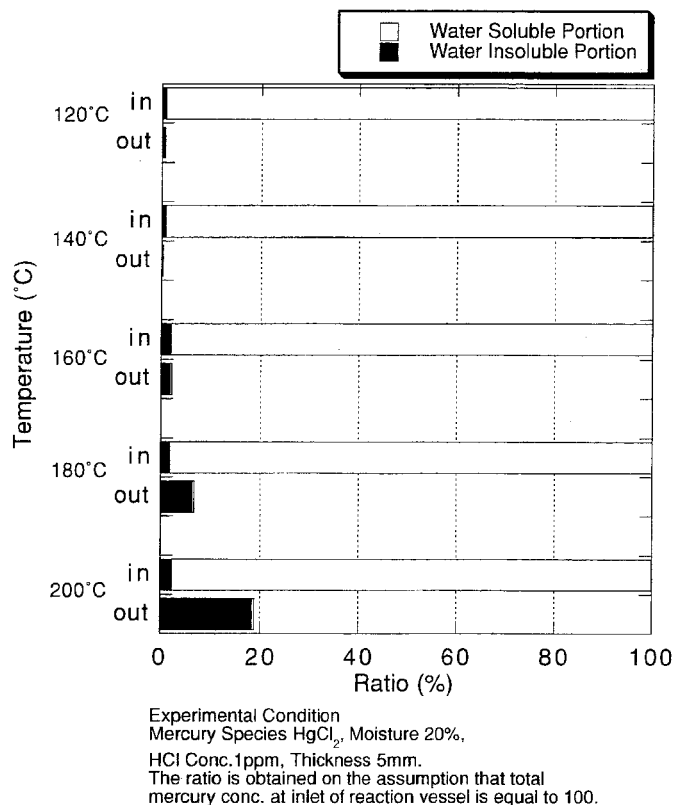


Figure 2.16 The Change of Water Soluble and Insoluble Mercury Concentration at Inlet and Outlet of Reaction Vessel at 1% Activated Carbon Content in Calcined Fly Ash A

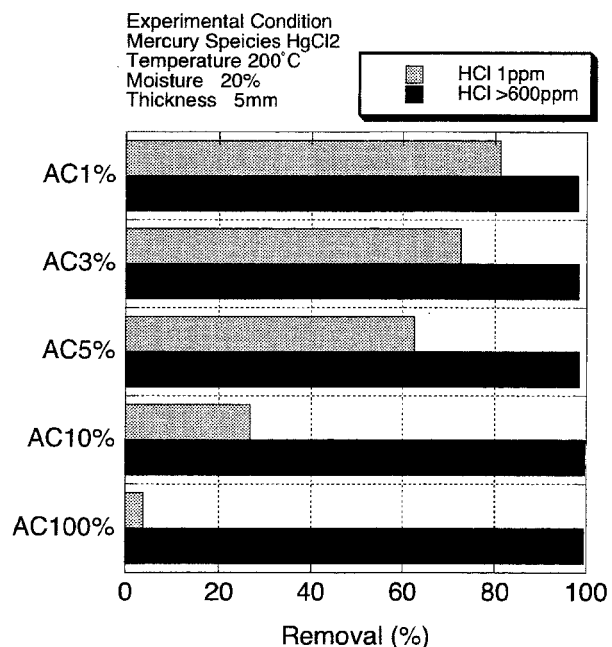
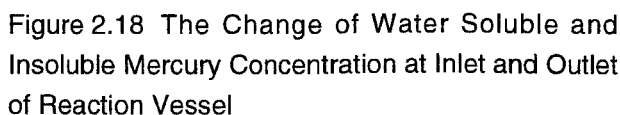


Figure 2.17 The Effect of HCl Concentration on Mercury Removal using Calcined Fly Ash A

活性炭の混合割合と粉粒体層通過前後の水溶性水銀の割合の関係をFigure2.18に示した。入口では活性炭混合割合5%の時に99.4%であった以外は99.9%以上とほぼ全てが水溶性水銀であったが、出口は活性炭の混合割合が大きくなるにつれて水溶性水銀の割合は減少する傾向があった。いずれの場合も非水溶性水銀の濃度は同程度であるため、出口の水溶性水銀濃度が活性炭混合割合が高くなるほど低くなっていた。塩化水素の混合によって除去率が向上し、さらに活性炭の混合割合の増加とともに除去率が大きくなる傾向は、粉粒体中で何らかの反応が生じており、その主体が活性炭表面上で進行していることを示唆していた。

次に塩化水素濃度を約1000ppm、温度160℃として金属水銀ガスについて、焼成EP灰Aのみの時と活性炭混合割合が5%の場合について実験を行った。焼成EP灰Aのみの場合は除去率は3.9%であり全く除去されていなかったが、活性炭の混合割合5%の場合は、除去率は99%以上で非常に高率であった。両者の場合ともに水溶性水銀の割合は粉粒体層通過前はそれぞれ25%、10%と低かったが、通過後は99.5%、62%と増加していた。吸収びんには当然HClも吸収されることから、金属水銀が溶解することもあるが、条件的には通過前も通過後も同じであり、単なる酸への溶解性は一般的に低い。古角によると、塩化水素存在下では常温でも



時間が経過するにつれ金属水銀は酸化されて減少すると報告しているが⁵⁾、ガス中で塩化第二水銀となっているならば1段目の蒸留水に吸収されるはずである。また、Hallによると、HClの影響は20～300℃では、滞留時間が数秒で約2割程度しか金属水銀から別の水銀へ変化しないことを確かめている²⁸⁾。これらのことを考慮すると、金属水銀はガス中よりも粉粒体中で塩化水素と反応して塩化第二水銀を生じると推測された。

2) 焼成EP灰A'の場合

焼成EP灰A'の焼成前および焼成後の組成をTable2.8に示した。同一焼却炉のESPから採取した飛灰であるが、カルシウムの量が非常に大きいのが焼成EP灰Aと異なった。カルシウム量が多いが、この飛灰は消石灰を噴霧していないものである。

a) 塩化第二水銀ガス

焼成EP灰Aでの上記の結果から、塩化水素の影響は非常に大きいことが示唆されたことから、まず、塩化第二水銀ガスに塩化水素を1、10、200、1000ppm程度になるよう混合させ、塩化水素濃度変化による水銀除去率の影響を確かめた。粉粒体は焼成EP灰A'、活性炭混合割合5%、活性炭のみ(100%)で、温度は160℃、水分は20%で実験を行った。

Figure2.19に、水銀除去率への塩化水素の影響を示した。焼成EP灰A'は、塩化水素濃度の影響を受けることなく、いずれの濃度においても水銀除去率は全くなかった。塩化水素1ppm存在下では、活性炭のみでは37.5%と除去率が低かったが、焼成EP灰A'と活性炭を混合させることで除去率は69.2%まで向上し、これまでと同様の除去傾向を示した。焼成EP灰Aとの混合物では90%程度除去率があったことと比べると除去率に差があるが、これはベースとなる焼成EP灰AとA'との組成の違いによるところが大きいと考えられた。塩化水素が10ppm以上では、活性炭混合割合が5%のも

Table 2.8 Composition of Fly Ash A' and Calcined Fly Ash A

Sections	Fly Ash A'	Calcined Fly Ash A'
Water Content (%)	0.9	0.0
Ignition Loss (%) (800℃)	6.8	0.0
Unburned Carbon (%) (No Treatment)	8.24	1.74
Unburned Carbon (%) (Acid Treatment)	6.72	<0.01
Total-S (%)	1.31	1.42
Total-Cl (%)	6.62	6.34
Total-P (%)	0.61	0.53
SiO ₂ (%)	23.6	24.2
Al ₂ O ₃ (%)	25.0	22.0
Fe ₂ O ₃ (%)	1.8	1.8
CaO (%)	49.0	49.0
Na ₂ O (%)	9.9	9.4
K ₂ O (%)	7.6	7.1
MgO (%)	4.7	6.3
Zn (%)	2.0	1.2
Pb (mg/kg)	2300	1200
Cu (mg/kg)	1200	1100
Cd (mg/kg)	190	120
As (mg/kg)	0.29	0.35
Ni (mg/kg)	80	58
Mn (mg/kg)	750	570
Total-Cr (mg/kg)	240	340
Hg (mg/kg)	8.1	<0.01
Water-soluble Matter Content * (%)	16.4	22.1
pH (Effluent) *	10.4	8.6

*:Wet basis

のも活性炭のみのものも両者とも93.6%以上の除去率であった。活性炭混合割合が5%のものは塩化水素濃度が高くなるにつれて除去率がやや低くなる傾向を示したが、活性炭のみでは、塩化水素濃度の影響はあまりなかった。出口の水溶性水銀の割合に与える塩化水素濃度の影響をFigure 2.20に示した。塩化水素濃度が増加するにつれて、出口の水溶性水銀の割合は大きくなる傾向があった。活性炭混合割合が5%の場合は塩化水素984ppmで水溶性水銀の割合が3%と低い値となり、この傾向からははずれた値となった。この理由についてはよくわからなかった。

b) 金属水銀ガス

次に、金属水銀ガスに塩化水素を0~1000ppmの範囲で変化させて混合し、塩化水素濃度変化による水銀除去率の影響を確かめた。粉粒体は活性炭混合割合5%、活性炭のみ(100%)で、温度は160℃、水分は20%で実験を行った。結果はFigure 2.19に示した。塩化水素を混合しない場合は34.4%と低い除去率であったが、塩化水素が4ppm以上では除去率が90%を超え、非常に高率に水銀を除去できることがわかった。

塩化水素濃度が増加するにつれて、出口の水溶性水銀の割合は大きくなる傾向があった。

これらの実験結果から、塩化水素が水銀除去に大きな影響を及ぼし、しかもかなり低濃度からその効果が発現することが確認された。特に金属水銀ガスの場合はその影

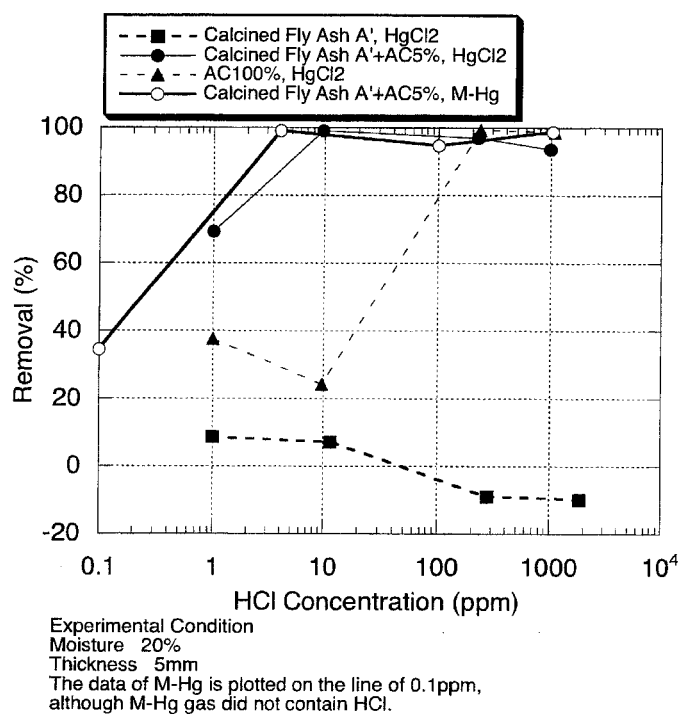


Figure 2.19 The Effect of HCl Concentration on Mercury Removal using Calcined Fly Ash A'

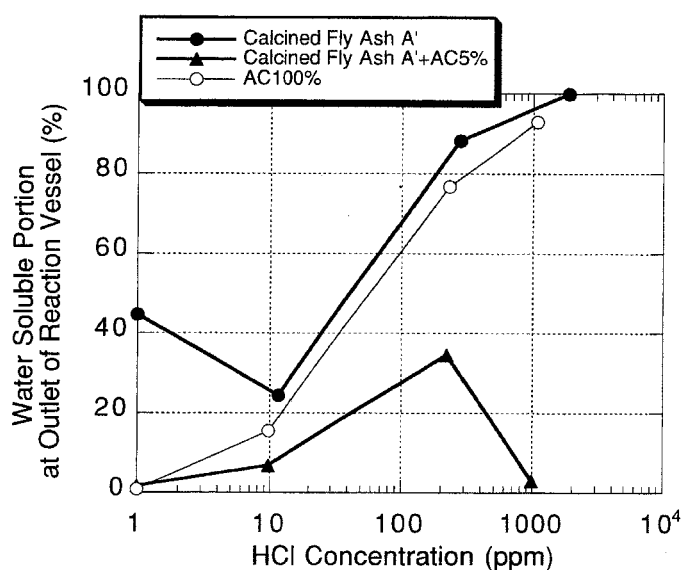
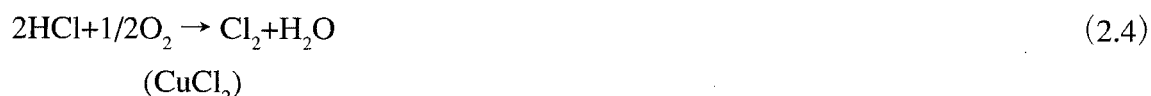


Figure 2.20 The Effect of HCl Concentration on Water Soluble Mercury to Total Mercury Ratio

響は顕著であり、極めて効果的であった。Hall らにより確かめられているように²⁸⁾、HClの効果は排ガス処理温度域では気相での反応は限定的であるといえる。小林らは、ガス中での塩化水素による金属水銀の酸化についてはこの反応は起こり得ず、Deaconプロセスなどによる塩化水素からの塩素の生成が金属水銀の酸化の主要因であると述べている⁵¹⁾。しかし、Deaconプロセス反応とは銅系触媒のもとで生じる以下の式 (2.4) の反応のことであり⁵²⁻⁵⁴⁾、排ガス処理温度域では、平衡が左によっているため塩素は存在しない。



また、現在の塩素の測定方法にも問題があるが⁵⁵⁾、この温度域で塩素ガスが焼却排ガスから検出された例はなく、排ガス処理温度域での塩素ガスによる金属水銀の酸化は考えにくい。この灰とは別に10種の都市ごみ焼却飛灰をX線回折分析した結果をTable 2.9に示した。CaClOHやCaCl₂・Ca(OH)₂・H₂O、CaCO₃などの水酸化カルシウムに起因した化合物が検出されている。その中のいくつかの飛灰では次亜塩素酸カルシウム (Ca(ClO)₂・4H₂O) が検出されている。次亜塩素酸カルシウムは150℃以上では分解してしまうが⁵⁶⁾、強力な酸化剤である。このことから、塩化水素は直接水銀を酸化させる能力はあまりないかもしれないが、飛灰と接触することにより、特に上記

Table 2.9 XRD Results of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ashes

	Furnace Type	Operation Type	Dust Collector	Acid Gas Treatment	Calcium Compounds estimated by XRD
A	Stoker	Continuous	BF	Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(ClO) ₂ ・4H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaSO ₄
B	Stoker	Continuous	BF	Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
C	Stoker	Continuous	BF	Semi-Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
D	Stoker	Continuous	BF	Semi-Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(ClO) ₂ ・4H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄
E	Stoker	Continuous	BF	Semi-Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄
F	Stoker	Continuous	ESP	Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(ClO) ₂ ・4H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄
G	Stoker	Continuous	ESP	Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄
H	Stoker	Continuous	ESP	Dry Process (Ca(OH) ₂)	CaClOH, Ca(ClO) ₂ ・4H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄
I	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	CaCO ₃
J	Stoker	Continuous	ESP	Wet Scrubber	CaCO ₃ , CaSO ₄

の結果からはおそらく活性炭の酸化還元作用を受け、水銀を酸化させ、より揮発性の低い物質へと変化させる役割を果たしていると推測された。

2.4.3.6 吸脱着試験

飛灰に関する吸脱着実験(2.3.3.5)で説明した手順で、温度160℃、水分20%、層厚5mmの条件で、1)塩化第二水銀ガス(空気雰囲気)、2)金属水銀ガス(空気雰囲気)、3)金属水銀ガス(塩化水素1000ppm)の3つの場合において吸脱着実験を行った。活性炭の混合割合はEP灰Aの未燃炭素含有量と同程度である5%である。1)、2)の塩化水素を混合しない場合は、飛灰と同様の吸脱着現象を示し、脱着時には飛灰で見られたよりも大きな $2000 \mu \text{g/Nm}^3$ を超えるピークが確認された。3)の塩化水素を混合した場合は除去率が非常に高く、粉粒体の破過傾向が全く見られないため、脱着実験のみを行った。3)の実験では、200℃へ温度を上げても出口の水銀濃度は大きくならず、塩化水素の混合を止めると徐々に水銀濃度が大きくなったが、大きなピークは生じず、 $200 \mu \text{g/Nm}^3$ 程度であった。この結果より、活性炭の混合割合が5%の粉粒体では塩化水素を混合させることにより、粉粒体中で生成した水銀化合物の脱着は抑制されることが分かった。この吸脱着実験からも、塩化水素の反応への関与が示唆された。

2.4.3.7 粉粒体中での反応生成物の同定

焼成EP灰Aに活性炭を付加した粉粒体は、水銀除去能が非常に高いことがこれまでの実験により分かった。その除去機構は化学反応を伴った吸着であることが、上記の実験結果から推測されるが、粉粒体中での反応生成物の同定ができれば、よりその機構が明確になる。そこで、粉末X線回折分析法により粉粒体中での反応生成物を同定することを試みた。

分析対象試料は、活性炭と活性炭5%を焼成EP灰Aと混合したものとした。焼成EP灰Aと活性炭の混合物だけでは構成物質が複雑で、その粉粒体中での水銀の存在形態が把握しにくいこと、また、これまでの実験結果から水銀の反応は活性炭上で生じていることが強く示唆されたためまず活性炭そのものを使用した。X線回折分析は成分が結晶体として存在するものを対象とするためアモルファス状のものは検出できず、さらに測定対象物質が試料量の1000mg/kgあれば計測は可能であるが、10000mg/kg以上存在しなければその存在形態の同定は難しい。したがって、 $5000 \sim 10000 \mu \text{g/Nm}^3$ の高濃度の水銀ガスを24時間粉粒体に通過させて試料を作成した。入出口ともに連続分析計のみでモニタリングしたが、連続分析計の高濃度側の限度が $5000 \mu \text{g/Nm}^3$ であるため、入口側は常に振り切れていた。粉粒体の濃度を相対的に高めるために試料は層

厚2mmとした。粉粒体量が少なく、長時間の実験であるため粉粒体にチャンネルが生成しないようにろ紙で粉粒体を挟み込んで実験を行った。この実験条件は分析結果ともにTable2.10に示した。

水銀化合物の同定の仕方は、まず、蛍光X線分析の定性結果から対象試料のX線回折曲線に対し、ターゲットとする元素を決め、JCPDS (Joint Communitie Powder Diffraction Search) による検索を行った。また、その結果とそれぞれの実験前の試料および標準試薬として HgCl_2 、 HgO (黄色、赤色)、 Hg_2Cl_2 のX線回折パターンと見比べて確認した。

まず、試料作成段階において観察されたこととして、活性炭を充填し、金属水銀ガスと塩化水素ガスを24時間流した場合は、24時間後も出口水銀濃度が $500 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度であり、破過する傾向は見られなかった。塩化第二水銀ガスと塩化水素を流した場合は、20時間経過後、塩化水素がなくなったため急速に破過し、実験を打ち切った。20時間後の出口水銀濃度が $2000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度であった。塩化第二水銀の場合は、3時間20分後に一旦塩化水素の混合を止めると出口の水銀濃度が2倍に上昇し、20分後に再度混合すると低下するといった現象がみられた。この現象により、水銀除去に塩化水素が非常に影響していることが再確認された。活性炭5%と焼成EP灰Aとの混合物には塩化水素を混合させずに塩化第二水銀ガスだけを流したが、温度が 160°C の場合は、1時間経過後すぐに破過してしまい、10時間後に実験を打ち切った。 120°C の場合は17時間経過後に破過したが、継続して24時間行った。

活性炭のみのサンプルでは、実験後は金属水銀ガスの場合が $6650\text{mg}/\text{kg}$ 、塩化第二水銀ガスの場合が $12800\text{mg}/\text{kg}$ の水銀が含有されていた。金属水銀ガスの方が24時間後の出口濃度が低かったにも関わらず含有量が低かったのは入口濃度の差であると考えられた。JCPDSの検索結果、水銀ガスの形態に関わらず、推定物質として塩化第一水

Table 2.10 XRD Results of Experimental Samples

Filter Layer	Mercury Form	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Filter Weight (g)	Operating Time (min)	Mercury Content (mg/kg)	Result	
						Identified Substances	Probable Substances
A.C. (100%)	M-Hg (HCl)	160	1.20	1260	12800	KCl	HgCl
A.C. (100%)	HgCl_2 (HCl)	160	1.20	1440	6650	KCl NaCl	HgCl
A.C.(5%)+ C.F.A.A*	HgCl_2	120	1.48	1440	5690		
A.C.(5%)+ C.F.A.A*	HgCl_2	160	1.32	600	1810		

銀 (HgCl) が定性された。これは、Figure 2.21 に示すように回折角 $2\theta = 30 \sim 32^\circ$ と $52 \sim 54^\circ$ 付近に HgCl のピークが現れていることから推定した。この他に金属水銀ガスの方に KCl、NaCl が、塩化第二水銀ガスの方に NaCl が同定された。KCl や NaCl については活性炭には 2.6% の灰分が含まれており、その中で K_2O が 0.92%、 Na_2O が 0.21% 含まれていることから、塩化水素と反応して生成されたと考えられた。同定物質と推定物質の違いは確度 (変動誤差) による。HgCl については特徴的ないくつかのピークのうち 2 本までしか確認できなかったので推定物質という表現をとらざるを得ないが、一番強度の強いピークはフィットしていた。その他、標準試薬の回折データと見比べても、塩化第二水銀や酸化水銀は生成されていなかった。

活性炭と焼成 EP 灰の混合物は温度 120°C の場合、実験後の水銀含有量が 5690mg/kg であったため、JCPDS の検索により塩化第一水銀の存在が示されると期待したが、ブランクとの差異は認められず、HgCl のピークも認められなかった。温度 160°C の場合は実験後の水銀含有量が少なかったこともあり、特定のピークは認められなかった。

この X 線回折分析により、活性炭中で金属水銀は酸化され、塩化第二水銀は還元され、それぞれ塩化第一水銀になって存在していることが確認された。

2.4.4 塩化第二水銀除去機構のモデル化

これまでの実験の結果と他の研究結果とを比較しながら、飛灰中で生じている水銀除去反応を以下に考察した。次に、推測される塩化第二水銀ガスの飛灰中での除去機構をモデル化し、

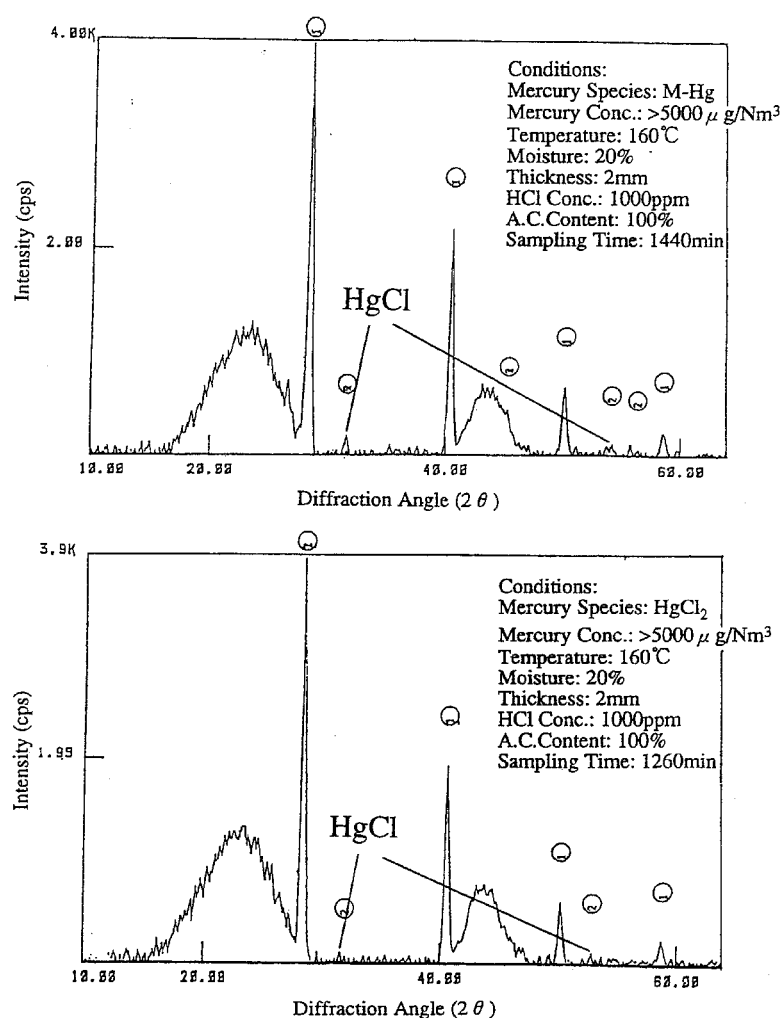


Figure 2.21 XRD Pattern on Activated Carbon after Introducing Mercury Gas

焼成EP灰Aに活性炭を混合させた場合にそのモデルを適用して、実験データとの比較検討を行い、反応速度論的な考察を加えた。

2.4.4.1 水銀除去機構

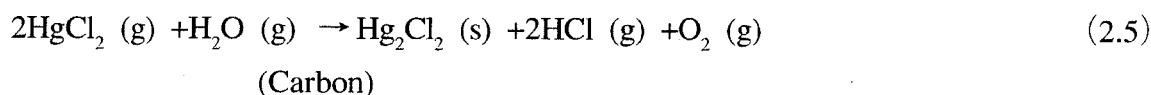
前節および本節の実験結果より、温度、未燃炭素含有量（活性炭の混合割合）、塩化水素といった因子が水銀除去に対して大きな影響を及ぼし、重要であることが分かった。活性炭を焼成EP灰Aに添加した実験でも、飛灰の場合と同様に吸脱着実験で温度の低下とともに出口濃度の低下、温度の上昇とともに出口濃度の上昇が認められたことから、除去機構は物理的吸着が支配的であると考えられた。しかし、粉粒体前後で水溶性水銀の割合が変わり、形態変化を起こしていることや活性炭の混合割合が1%以上では混合割合の増加にともない除去率が低下する現象、さらに金属水銀ガスや塩化第二水銀ガスに塩化水素を混合した雰囲気中で除去実験を行った活性炭をX線回折分析したところ塩化第一水銀の形態で活性炭中に存在していることが推定されたことから、飛灰による水銀除去機構は単なる物理的吸着であるとはいえず、化学反応を伴った吸着であるといえる。

Braunらは飛灰が存在する場合と存在しない場合での金属水銀、塩化第二水銀、塩化第一水銀、硫化水銀の揮発率と温度の関係を測定した⁵⁷⁾。これによると飛灰の存在は金属水銀と硫化水銀の反応にはごくわずかしかな影響を与えないが、塩化第二水銀に対しては揮発性を低くしている。塩化第二水銀の揮発のために必要な温度領域を塩化第一水銀と比較すると同じ温度領域にあたり、塩化第二水銀は揮発性の低い塩化第一水銀へと還元されることを示した。この還元作用を持つものとしてBraunも飛灰中の炭素を挙げている。Braunは彼の実験からは観察されなかったが、塩化第一水銀から金属水銀への還元も指摘している。本実験では、塩化第一水銀から金属水銀への還元も観察された。この違いは雰囲気ガスによるものと思われる。Braunの実験では煙道ガスを用いているため大量の塩化水素の存在が考えられるが、本実験においては塩化水素が非常に微量（約1ppm）である空気系において実験を行っているため、塩化第一水銀から金属水銀への反応まで進んだと推測された。本実験でも塩化水素を約1000ppm混合した場合は温度が高くなっても水銀除去率は高率で、金属水銀への還元は抑制されていた。

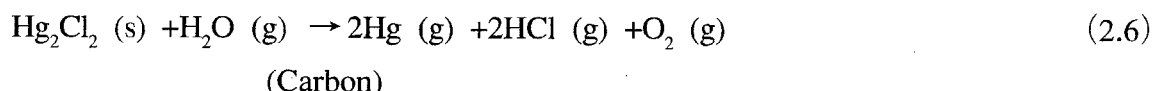
また、第二水銀塩は活性炭に吸着すると、還元を受けて第一水銀塩になると知られているが⁵⁸⁾、本実験では、温度が高くなるか活性炭量が多くなることによってさらに金属水銀まで還元されていると考えられる。したがって、活性炭を混合させた場合の除去機構としては、塩化第二水銀が吸着されて還元を受けて塩化第一水銀になり、こ

の状態では活性炭上に存在し、温度、活性炭量に応じてさらに金属水銀へと還元されていき、吸着されずに脱着していくのが一つの主たる除去機構ではないかと推測された。

本実験の結果および従来の研究を総合すると塩化第二水銀の除去機構は以下の2段階の反応式で表されることが考えられる。第一反応は炭素上に塩化第二水銀が吸着された後、炭素の触媒作用により塩化第二水銀から塩素が解離し、塩化第一水銀と塩素原子が生成される。生成した塩化第一水銀は炭素上に固定される一方、塩素原子は水素源である水と反応すると考えた (式 (2.5))。これは一種の加水分解的な吸着と解釈できる⁵⁸⁾。

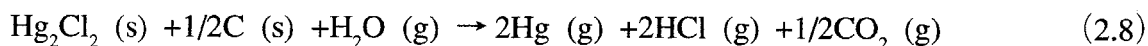
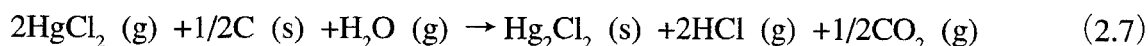


次に、第二反応は塩化第一水銀が温度や活性炭量といった要因により金属水銀へとさらに還元され、金属水銀は脱着すると考えた (式 (2.6))。



式 (2.5) と式 (2.6) で表された炭素上での吸着還元反応は、第一反応である吸着還元速度が速く、順次起こる還元脱着速度が遅いために中間生成物である塩化第一水銀の形態で固定され、除去率が高率に保てるのではないかと推測される。これと類似な現象として活性炭への硝酸銀の吸着において反応が2段階、a) 銀イオンの急速な吸着、b) 金属銀への緩慢な還元が起こることが報告されている⁵⁹⁾。

しかしながら、式 (2.5) および式 (2.6) は熱力学的には反応は右へと進行しない。このことから、次式に示すような炭素が消費されるような反応式を考えると熱力学的には十分右へと進行することとなる。



実験での温度条件 (120~200℃) で炭素が二酸化炭素になることは考えにくく、本実験でも活性炭を空気雰囲気中で200℃付近に保持して熱重量分析を行った結果、重量減少が全くみられなかった。しかしながら、Ismail らによると炭素は150~200℃の温度域でもガス化することが確認されており、200℃付近では1分あたり0.03mg-C/g-minの速度であることが報告されている⁶⁰⁾。また、Milligan らは、本実験より高い温度域 (275-300℃) において焼却飛灰中の触媒化学的ガス化について研究しており、純粋な炭素 (活性炭やカーボンブラック) より焼却飛灰中の炭素はガス化速度が高いことを報告している⁶¹⁾。また、活性炭を H_2O_2 や HNO_3 など前処理した後に加熱すると200℃以下で CO_2 のピークが観察され、低温でのガス化が生じることがEichberger らによって報

告されている⁶²⁾。本実験では、活性炭のガス化が確認されなかったが、他の研究から考えると式 (2.7) および式 (2.8) という炭素が消費される反応も寄与している可能性がある。

一方、金属水銀ガスの場合は、0価の水銀であり活性炭の還元力には関係なく、Hallらは石炭灰と金属水銀、活性炭と金属水銀との反応に酸素が関与しており、100～300℃の温度範囲では200℃で最も反応が進みやすいことを報告している⁶³⁾。したがって、金属水銀ガスも単なる物理吸着では除去できず、反応が寄与している可能性が高い。金属水銀ガスの除去機構については次節で詳細に検討することとした。

また、塩化水素が微量であるかもしくは存在しない雰囲気下では活性炭や焼成EP灰Aだけでは塩化第二水銀ガス、金属水銀ガスともに除去率は低かったが、混合すると除去率が飛躍的に高くなった。この現象については本実験のみからは分からないが、飛灰に固定される水銀の最終的な形態の一つが塩化第一水銀であると推測されることから、飛灰中の塩素分と炭素の複合反応機構が考えられ、この点についても次節において検討した。

2.4.4.2 モデル化による反応速度の評価

(1) モデルの設定

本実験により焼成EP灰Aに活性炭を添加した場合の塩化第二水銀ガス（塩化水素約1ppmの雰囲気下）の除去機構について上記の2段階の反応式のモデル化を行い、実験での現象が表現できるかどうか、また、(2.5) 式と (2.6) 式での反応速度がどの程度であるかを検討した。なお、塩化第二水銀 (HgCl_2) を水溶性水銀、金属水銀 (M-Hg) を非水溶性水銀と考えた。モデル化の考え方は管型反応器の物質収支式を基礎としたものである⁶⁴⁻⁶⁶⁾。モデルの概念図を Figure 2.22 に示す。モデル化にあたっての仮定は、定性的な傾向の説明が可能かどうか検討するため次の5項目をおいた。

1) 吸脱着および還元反応は活性炭においてのみ起こる。つまり、活性炭にかかる次数については同じものとする。

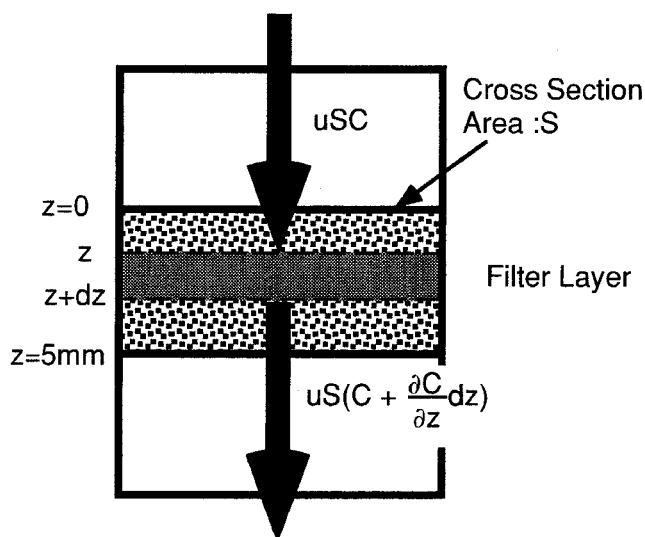


Figure 2.22 Material Balance Model

- 2) 生成した塩化第一水銀の蒸気圧は無視できる。
- 3) 塩化第一水銀が還元されて生じる金属水銀は粉粒体中を通過する。
- 4) 式 (2.5) および式 (2.6) の反応は右辺へ進行し、不可逆反応とする。
- 5) ろ過風速が大きく、粉粒体内の反応を評価するため移流項と反応項について扱う。
これらの仮定と式 (2.5)、式 (2.6) の反応から物質収支をとると以下の3式になる。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{u}{f} \frac{\partial C_s}{\partial z} - k_{12} A^n C_s \quad (2.9)$$

$$B.C. \quad C_s(t, 0) = C_{s0} \quad I.C. \quad C_s(0, z) = 0.0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{f}{\rho} k_{12} A^n C_s - k_{23} A^n Q \quad (2.10)$$

$$B.C. \quad Q(t, 0) = 0.0 \quad I.C. \quad Q(0, z) = 0.0$$

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = -\frac{u}{f} \frac{\partial C_x}{\partial z} + \frac{\rho}{f} k_{23} A^n Q \quad (2.11)$$

$$B.C. \quad C_x(t, 0) = 0.0 \quad I.C. \quad C_x(0, z) = 0.0$$

C_{s0} : 初期 HgCl_2 (水溶性水銀) 気相濃度 ($\mu \text{ g/Nm}^3$)

C_s : HgCl_2 (水溶性水銀) 気相濃度 ($\mu \text{ g/Nm}^3$)

Q : HgCl 固相濃度 ($\mu \text{ g/kg}$)

C_x : M-Hg (非水溶性水銀) 気相濃度 ($\mu \text{ g/Nm}^3$)

k_{12} : 吸着還元反応速度定数 (sec^{-1})

k_{23} : 還元脱着反応速度定数 (sec^{-1})

t : 時間 (sec)

u : ろ過風速 (m/s)

A : 活性炭の混合割合 (-)

z : 層厚 (m)

f : 空隙率 (-)

ρ : 見かけ密度 (kg/m^3)

n : 次数 (-)

この式でのパラメータのうち推定パラメータは k_{12} 、 k_{23} 、 n であり、実測できるものは f 、 u 、 z 、 ρ 、 C_x 、 C_s 、 A 、 C_{s0} である。 f 、 ρ については土壌物理性測定法に基づき測定した⁶⁷⁾。式 (2.9)、式 (2.10)、式 (2.11) は解析解が存在するのでラプラス変換によってそれぞれ次の式を求めた。詳細な誘導は APPENDIX I にて紹介した。

$$C_s = 0 \quad 0 \leq t < \frac{fz}{u} \quad (2.12)$$

$$C_s = C_{s0} \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n z}{u} \right) \quad \frac{fz}{u} \leq t \quad (2.13)$$

$$Q = 0 \quad 0 \leq t < \frac{fz}{u} \quad (2.14)$$

$$Q = \frac{fC_{s0}k_{12}A^n}{\rho k_{23}A^n} \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n z}{u} \right) \left[1 - \exp \left\{ -k_{23}A^n \left(t - \frac{fz}{u} \right) \right\} \right] \quad \frac{fz}{u} \leq t \quad (2.15)$$

$$C_x = 0 \quad 0 \leq t < \frac{fz}{u} \quad (2.16)$$

$$C_x = C_{s0} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n z}{u} \right) \right\} \left[1 - \exp \left\{ -k_{23}A^n \left(t - \frac{fz}{u} \right) \right\} \right] \quad \frac{fz}{u} \leq t \quad (2.17)$$

この式 (2.12) ~ (2.17) について計算を行った。ただし、式 (2.12)、式 (2.14)、式 (2.16) に関しては (1.0~2.0 sec) で各濃度は 0 になるが、初期の流出については無視できるので、 k_{12} 、 k_{23} 、 n を決定することにした。

(2) 計算結果と考察

まず、連続分析計による実データに式 (2.13) と式 (2.17) を足した式 (2.18) をフィッティングさせて 3 つのパラメータの最適値を求めることを試みたが、最適値探索における初期値問題が生じるために困難であった。そこで、先に水溶性水銀の流出を表す式 (2.13) は時間に依存しない形であるため、湿式吸収法による実データを用いて k_{12} 、 n を求めた。その後、連続分析計による実データを式 (2.18) にフィッティングさせて k_{23} を求めた。ただし、連続分析計のデータは水銀除去率が高い場合水銀の流出濃度が非常に小さく、計器のゼロ補正等の影響が大きく出やすいことから、120℃で活性炭混合割合 1% と 3% のデータに関しては計算に用いなかった。

$$C_T = C_{s0} \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n z}{u} \right) + C_{s0} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n z}{u} \right) \right\} \left[1 - \exp \left\{ -k_{23}A^n \left(t - \frac{fz}{u} \right) \right\} \right] \quad (2.18)$$

C_T : 総水銀気相濃度 ($\mu \text{ g/Nm}^3$)

まず、活性炭の混合割合にかかる次数 n は0.1~0.15の範囲にあることが分かった。 n は温度によりやや大きくなる傾向がみられたが、あまり大きくは異ならなかった。 n は温度に依存しないと仮定し、0.13とおくと、反応速度定数 k_{12} は120℃で68.7、160℃で63.7、200℃で62.1であった。温度と反応速度定数との関係がアレニウス型であると仮定し、Figure 2.23 に温度の逆数と反応速度定数の対数値とをプロットした。

k_{12} は反応速度定数の温度依存性がはっきりとしないが、この理由として速度式に温度依存性が正反対の表面(還元)反応と吸着反応の両方の速度定数が同時に含まれているためと考えられる⁶⁶⁾。ただ、温

度とともに減少することから吸着反応の方がやや優位であることが示唆された。次に、この反応速度定数 k_{12} と n を代入して、 k_{23} を求めた。 k_{23} は温度一定ならば同じ値を示すはずであるが、120℃で $8.97 \times 10^{-7} \sim 1.60 \times 10^{-5}$ 、160℃で $4.18 \times 10^{-6} \sim 1.81 \times 10^{-4}$ 、200℃で $1.41 \times 10^{-4} \sim 1.66 \times 10^{-3}$ の範囲にあった。 k_{23} はばらつきがみられるものの温度依存性がはっきりと認められた。 k_{12} と k_{23} を比較すると k_{23} は非常に小さい値となり、これは式(2.5)に比べて式(2.6)の反応が非常に遅いことを意味する。つまり式(2.6)の反応が律速であるといえ、この結果は本実験での現象をよく表現できている。比較的連続分析計の値が安定している場合の計算結果の例として Figure 2.24 に温度 200℃、活性炭の混合割合が0.5%の場合の連続分析計のデータと計算値との比較を示した。やや初期の水銀の流出時において差が見られるが、これは仮定におい

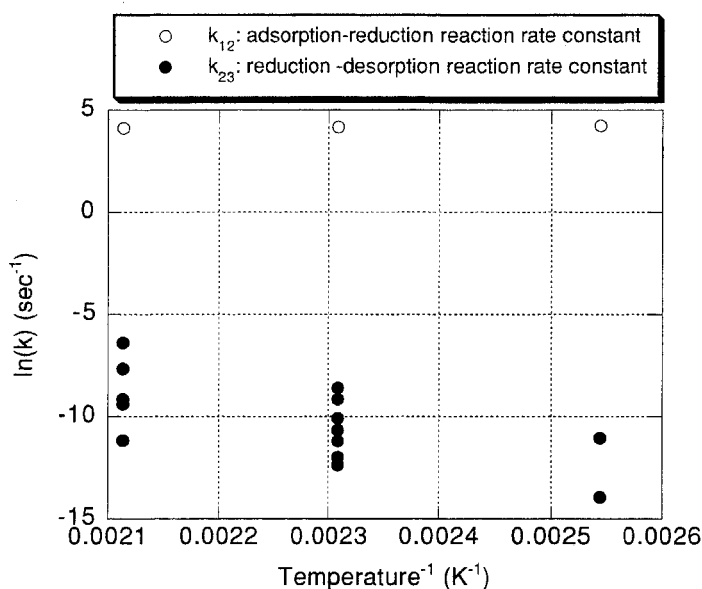


Figure 2.23 Rate Constant of Two Step Reaction

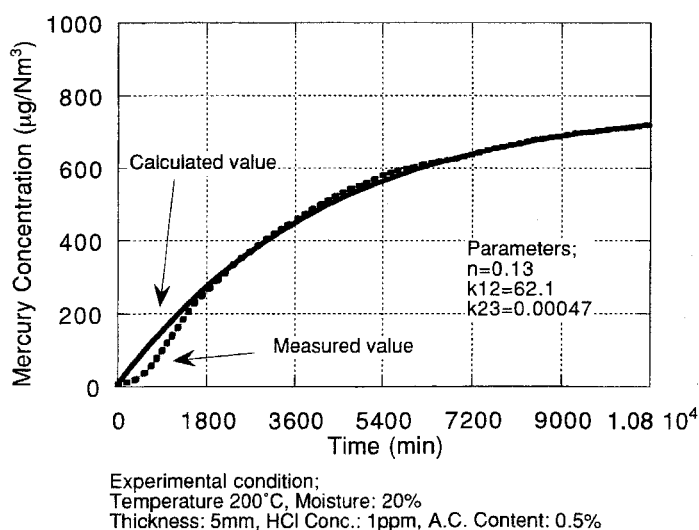


Figure 2.24 Comparison between Measured and Calculated Mercury Concentration

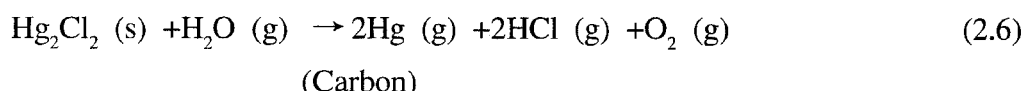
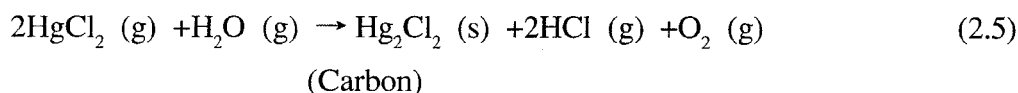
て拡散項を扱わなかったためであると考えられたが、最終的な濃度レベルはよく一致していた。

2.4.5. まとめ

本節において得られた知見を以下に示す。

(1) 活性炭添加における除去特性においては、温度、活性炭の混合割合、塩化水素の3つの因子が水銀除去に対し大きく影響を及ぼした。温度は低温にすることで除去率は高くなった。塩化第二水銀ガスの場合、塩化水素が微量である雰囲気下では活性炭の混合割合が1%で最大の除去率を示し、以後混合割合の増加につれて除去率の低下が認められた。塩化水素を高濃度で混合させた雰囲気下では活性炭の混合割合が増加しても除去率は非常に高率となった。金属水銀ガスの場合、塩化水素を高濃度で混合させると粉粒体通過後の水溶性水銀の割合が増加することから粉粒体中で塩化第一水銀および塩化第二水銀に形態が変化していることがわかり、この変化が除去率を向上させたと考えられた。両形態の水銀ガスともに塩化水素が高濃度である雰囲気下ではX線回折分析により活性炭上で塩化第一水銀が生成されることが推定された。

(2) 飛灰および活性炭における塩化第二水銀の除去機構は以下の2式に表現される2つの反応を伴った吸着であると考えられた。



式 (2.5)、式 (2.6) の反応は炭素を触媒とした還元反応であり、モデル化による反応速度定数の検討からは、式 (2.6) の反応が律速であると推定された。

2.5 模擬飛灰を用いた水銀除去機構の解明

2.5.1 はじめに

前節までは、排ガス中の水銀除去には飛灰中の未燃炭素含有量が非常に大きな影響を及ぼすことがわかり、さらに、焼成して未燃炭素を減少させた飛灰と活性炭を用いた実験により、バグフィルタ前の活性炭吹き込みが水銀の除去について有効で、バグフィルタでの水銀の除去機構は、焼成飛灰中の物質と未燃炭素（活性炭）との複合作用であることを指摘した。特に活性炭および焼成飛灰はそれぞれ単独では、全く水銀を除去できないことから、この複合作用の効果は絶大なものがある。しかし、飛灰中の複合作用に関する知見はほとんどないために、水銀がどのように飛灰に捕捉されて

いるのかはわからない。

本節では、ラボスケール実験において模擬飛灰を用いて活性炭との複合作用を示す水銀除去に決定的な役割をもつ物質を同定するとともに、その物質の量的な影響および反応経路を含めた除去機構を解明することを目的に検討を行った。また、前節までは塩化第二水銀についての除去機構を検討したが、本節では金属水銀ガスの除去機構の解明に重点をおいた。

Table 2.11 Experiment Conditions in the Case of Artificial Fly Ash

Mercury Species and Concentration	Metal Hg: 600~1,000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 5,000~10,000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (for X-ray Diffraction)
Temperature	120, 160, 200 °C (mainly 160°C)
Moisture	0, 20 %
Atmosphere	air
Filtration Rate	1.0 m/min
Types of Filter Paper	Glass Fiber Filter
Thickness of Filtering Layer	5 mm
Substances	Activated Carbon, $\text{Ca}(\text{OH})_2^*$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, CaSO_4^* , NaCl^* , FeCl_2^* , ZnCl_2^* , SiO_2^* , Kaolin*, Bentonite*, Zeolite** (*:by Nacalai tesque co., **:by Tosoh co.)
Operating Time	180 min 1,440 min (for X-ray Diffraction)

2.5.2 実験方法

2.5.2.1 実験装置

実験装置は、2.3 に用いた実験装置と同じものを用いた。

2.5.2.2 実験条件の設定と検討

実験条件について、Table2.11 に示した。水銀形態は主に非水溶性水銀である金属水銀の方が除去率が低かったことおよび前節までは塩化第二水銀について重点的に実験を進めたため、本実験では金属水銀を中心に行った。ガス雰囲気については温度 160 °C、水分 20%、空気雰囲気を中心とした。ただし、前節同様、塩化第二水銀ガスの場合は、空気雰囲気に 1ppm 程度の塩化水素が含まれている。

粉粒体層には、実験目的に合わせて Table2.11 に示す物質を混合し、ガラス繊維フィルタ上に充填する粉粒体とした。未燃炭素の代用とした活性炭はヤシガラ炭（キャタラー工業社製、BFG）で共存物質の同定に関する実験では活性炭の添加割合は一律 5%（共存物質：活性炭=95：5）とした。

共存物質は、Table2.11 に示すとおりであるが、ごみ焼却飛灰の元素組成を考慮し、カルシウム化合物、塩化物、ケイ素・アルミニウム化合物とした。カルシウム化合物は、飛灰中の含有量が多いことから選択し、化合形態の違いが水銀除去に及ぼす影響をみた。塩化物については、塩化第一水銀、塩化第二水銀ともに塩化物溶液に溶解易

く、塩化物溶液中では錯塩を形成し、安定化すること⁶⁸⁾ および上記でも述べたように塩化水素の水銀除去への影響から塩化物が水銀除去に効果があると考え、選択した。ケイ素・アルミニウム化合物は飛灰の主構成化合物であり、土壌における水銀吸着に関与することから粘土鉱物⁶⁹⁾ を、バグフィルタの特殊反応助剤として使用の実績があるカオリンやゼオライトを選んだ⁷⁰⁾。

除去率は、式 (2.1) と同様の方法で求めた。

2.5.3 実験結果

2.5.3.1 共存物質の同定

(1) カルシウム塩

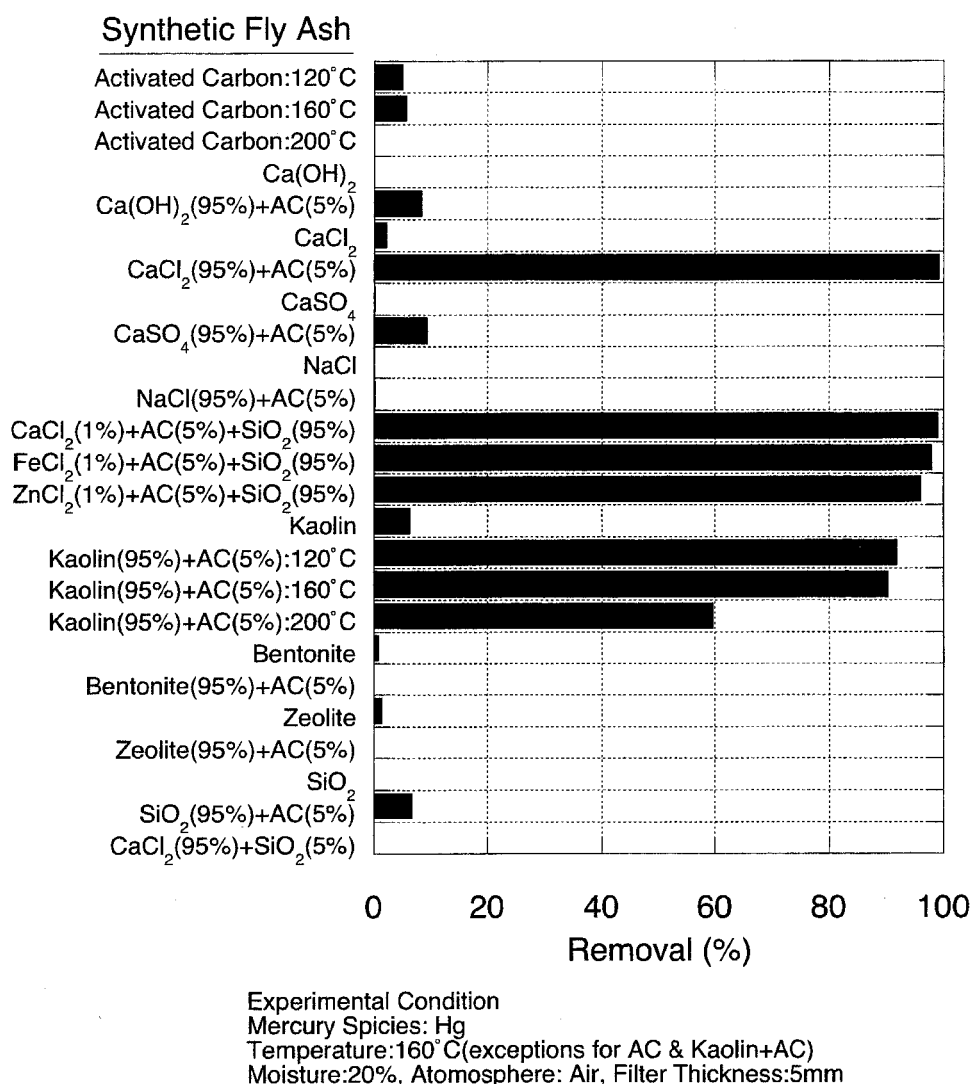


Figure 2.25 Mercury Removal by Various Types of Synthetic Fly Ash

粉粒体別の除去率を Figure2.25 に示した。実験は、温度 160℃、水分 20%、空気雰囲気、層厚 5mm の条件下で行った。水酸化カルシウムおよび硫酸カルシウムについては活性炭を添加した場合もしない場合もともに除去率は低かった。しかし、塩化カルシウムにおいては活性炭を添加しない場合は除去率が低いにもかかわらず、活性炭を添加した場合には除去率が 99.3% と非常に高く、また出口濃度も $7.3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ と低く抑えられていた。塩化カルシウムは乾燥剤として使用されることもあり、水分をよく吸収する。したがって、その水分中に水銀を吸収する可能性があったので、水分を供給せずに実験を行った。やや除去率は高くなる傾向を示したが、ほとんど影響を与えなかった。

次に、塩化カルシウムに活性炭を添加した粉粒体では金属水銀ガスがどのような形態で固定されているかを調べた。前節と同様、供給する水銀濃度を約 10 倍程度 ($5000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) に高めて、20 時間におよぶ試料作成実験を行い、作成された試料に対して X 線回折 (理学電機製: RAD-rB) で粉粒体中の水銀の存在形態を分析した。含有水銀量は 2090mg/kg であった。推定物質としてオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$) が検出され、少量ながら塩化第一水銀 (Hg_2Cl_2) も検出された。このことから、排ガス処理の温度でも金属水銀はオキシクロロネーション反応を生じ、酸化された形態で粉粒体中に固定されていることが分かった。また、ふるい分けにより塩化カルシウムと活性炭を可能な限り分離し、それぞれの水銀含有量を測定したところ、水銀の約 9 割が活性炭に含まれていることが分かり、活性炭表面での化学反応を伴う吸着により水銀が粉粒体層に固定されることが示唆された。

(2) 塩化物

上記の実験結果から塩化カルシウムが活性炭と共存すると水銀除去能が非常に高いことがわかった。したがって、この現象が塩化カルシウムに特有なものなのかを調べるため、塩化カルシウム以外の塩化物について除去実験をおこなった。粉粒体層は、塩化物として塩化ナトリウム、塩化亜鉛、塩化マグネシウムにそれぞれ活性炭を 5% 添加した。しかし塩化ナトリウム以外の物質については潮解性が大きく、温度 160℃、水分率 20% の実験条件下ではガラス繊維ろ紙上で凝結固化し、実験を中止した。また塩化アンモニウムは昇華性が強く、実験できず、塩化ナトリウムの場合のみ実験が可能であった。しかし、塩化ナトリウムに活性炭を混合した場合は低除去率であった。

潮解性の影響を抑えるために、塩化物 1%、活性炭 5%、二酸化ケイ素 94% から成る模擬飛灰を作成し実験をおこなった。塩化物としては塩化第一鉄、塩化亜鉛を用いて、温度条件 160℃、水分率 20% で実験をおこなった。塩化第一鉄、塩化亜鉛を 1% を含ん

だ模擬飛灰はFigure2.25からもわかるように、同じ条件の塩化カルシウムを添加した場合に匹敵する高い水銀除去能を持つことがわかった。塩化カルシウムを含浸させた活性炭の金属水銀除去能が高いことはこれまでも報告されており⁷¹⁾、大谷ら⁷²⁾、Tellerら⁷³⁾、Quimby⁷⁴⁾は塩化マンガン、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化第二鉄、塩化アルミニウムで含浸させた活性炭が無処理の活性炭よりも著しく水銀除去能が高くなることを報告していることから、おそらく活性炭と塩化物を混合した場合も含浸した場合と同様の効果が発現したと推測された。

(3) ケイ素・アルミニウム化合物

二酸化ケイ素およびゼオライト、ベントナイトについては、活性炭と混合した場合も混合しない場合も除去効果は全くなかった。ゼオライトはそれ自身が吸着剤（比表面積：800m²/g）であるため活性炭の代用となることも考えられるが、焼成飛灰と混合した場合に除去能がなかったこと、および、西谷らにより活性白土と塩化カルシウムとの混合物および珪藻土と塩化カルシウムとの混合物でも除去率が低いことが確認されていること⁷⁵⁾からも、ゼオライトを塩化カルシウムと混合させても水銀は除去できないと推測された。

しかし、カオリンについては、カオリンのみでの水銀除去率は6.4%と低いが、カオリンに活性炭を添加した場合は90.4%であり、混合により高い水銀除去効果が得られることが分かった。温度条件を120℃、200℃に変化させた場合、120℃で92.0%であったが、200℃では59.6%と高温による除去率の低下割合が大きかった。水銀除去への温度の影響を考慮すると、カオリンと活性炭との混合物に水銀は物理的に吸着されている可能性が考えられた。しかし、物理的吸着ならば、比表面積の大きい吸着剤であるベントナイト、ゼオライトについても除去効果はみられるべきである。ベントナイトはカオリンと同じ粘土鉱物であり、比表面積を比べると文献値でベントナイトが約800m²/gでカオリンが10～55m²/g、陽イオン交換容量も10倍以上ベントナイトの方が大きい⁷⁶⁾。さらに、340ng/mLの塩化第二水銀溶液50mLにカオリン、ベントナイトを5gずつ入れて水銀溶液の吸着実験を行ってみると、水系ではベントナイトの方が水銀の吸着量が大きい結果となった。ゆえに、物理的な吸着ではなく化学的な反応が伴っていると考えられた。カオリンに化学的な作用が起きる原因としては、天然の粘土鉱物であるために塩化物が混入している可能性があった。蛍光X線分析によるとカオリン中の塩素含有量は0.14%であり、ベントナイトは0.04%であった。したがって、カオリンに含まれる不純物として混合している塩化物と活性炭の作用により水銀が固定された可能性があったと考えられた。

(4) 塩化カルシウムと活性炭の分離実験

上記の結果から、塩化カルシウムと活性炭を混合すれば高い水銀除去能が得られたが、それぞれの物質だけでは除去率は低かった。また、活性炭画分に9割の水銀が含有されていたことから、塩化カルシウムとの共存が不可欠なのか塩化カルシウムの層を通過し、水銀が変化を受ければ活性炭で捕捉できるのかを確かめるために、両物質を混合せずに2段にし、同様の水銀除去能があるかを実験した。まずガラス繊維ろ紙上に活性炭のみを2mmの層厚になるように充填し、その上にガラス繊維ろ紙を敷いたのち、さらにその上に塩化カルシウムを充填させ全体で5mmの層厚になるようにした。つまり、粉粒体層に流入してきた水銀ガスはまず塩化カルシウム層を通過し、そののち活性炭層を通過することになる。温度条件は160℃、水分率は20%として実験をおこなった。除去率は2.5%であり、塩化カルシウムと活性炭を分離させたものには水銀除去効果がないことがわかった。水銀除去能が発現するためには、まず水銀ガスは活性炭と接触する必要があるとも考えられたので、次にガラス繊維ろ紙上に活性炭、塩化カルシウム、活性炭の順に堆積させ3層にしたものを用いて水銀除去が可能であることを調査した。なお、この場合も各成分の間にはガラス繊維ろ紙をはさみ、全体で5mmとなるようにした。しかし、この場合も除去率は1.9%であり、水銀除去効果はみられなかった。以上の結果から、塩化カルシウムと活性炭は接触した状態でなければ、水銀除去効果がないことが明らかとなった。

2.5.3.2 影響物質の定量的な関係

2.5.3.1の結果より、活性炭と共存して水銀除去に最も影響を及ぼす物質は塩化カルシウムであることがわかった。しかし、実際の飛灰中では、塩化カルシウムおよび活性炭あるいは未燃炭素含有率は、焼却施設の排ガス処理方式や燃焼温度等の運転条件の影響を非常に受けやすい。そのため水銀の高率除去技術の確立には飛灰中の塩化カルシウム含有率、活性炭未燃炭素含有率が水銀除去率に及ぼす影響の把握が必要である。以上から、塩化カルシウムおよび活性炭を含有する模擬飛灰を作成し、その模擬飛灰中の塩化カルシウム含有率、活性炭含有率を段階的に変化させその水銀除去率への影響を調べた。なお、模擬飛灰のベースとなる物質は、塩化カルシウムとの混合物、活性炭との混合物ともに水銀除去効果のない二酸化ケイ素を模擬飛灰のベースとして採用した。すなわち本実験で用いた模擬飛灰は、塩化カルシウム、活性炭、二酸化ケイ素の3組成から構成された。

(1) 塩化カルシウム含有率に関する実験

模擬飛灰中の塩化カルシウム含有率と水銀除去率との相関をみるため、模擬飛灰中の塩化カルシウム含有率を段階的に変化させて実験をおこなった。ただし活性炭含有率は一律5wt%とした。実験結果をFigure2.26に示した。この図からは塩化カルシウム含有率が0.5%以上であれば温度120～200℃では水銀除去率がほぼ100%となり、出口側水銀濃度もほぼ $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下を達成できることがわかった。

なお $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ という数値は労働安全衛生法上における作業環境評価基準と同じであり、国内のいくつかの自治体で都市ごみ焼却排ガス中の水銀濃度の自主規制値として採用され、また、海外の排ガス規制値の最も低い値である⁷⁾。

温度が水銀除去に与える影響をみるため、温度条件を120℃、160℃、200℃に変化させて実験をおこなった。模擬飛灰中の塩化カルシウム含有率が高い(10%、50%)場合は、どの温度条件下でも水銀除去率はほぼ100%の値を示した。すなわち、塩化カルシウムが飛灰中に多ければ除去率は温度による影響を受けにくく、高温下においても安定した除去率が得られることがわかった。また、塩化カルシウム含有率1%以下においては、温度条件160℃で最も水銀除去率が高くなる傾向があった。水銀除去に最適な温度が存在するということは除去機構が単なる物理的な吸着ではなく、化学反応が伴う吸着であることを示唆していた。

水分が水銀除去率に及ぼす影響を把握するため、塩化カルシウム含有率1%の模擬飛灰を用い雰囲気中の水分を0%にして実験を行った。どの温度条件でも、水分がない方が除去率は高くなった。ただ、水分20%の条件下でも非常に高い除去率を示しているため、水分が存在しない場合の除去率向上の程度については本実験からは詳しくはわからなかったが、少なくとも、水分が除去率を支配する要因ではないといえた。

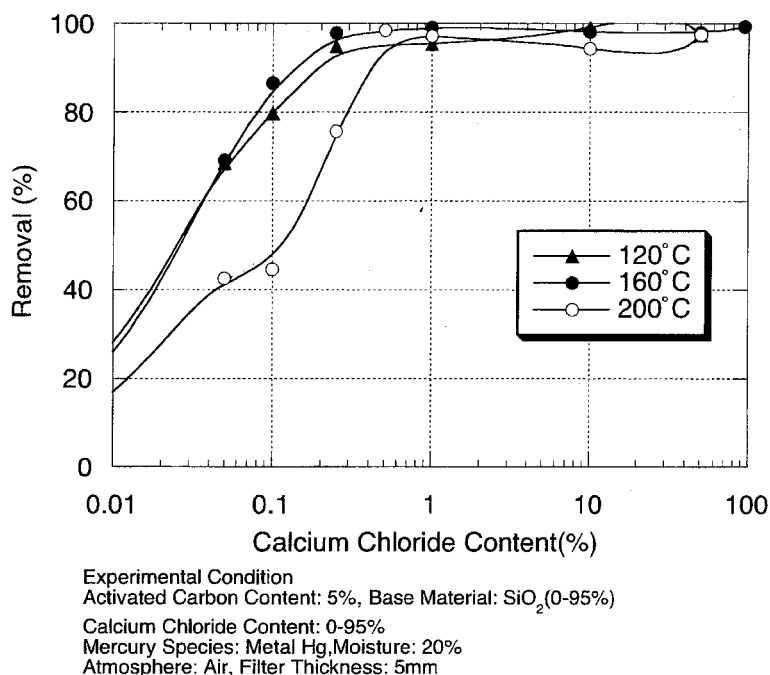
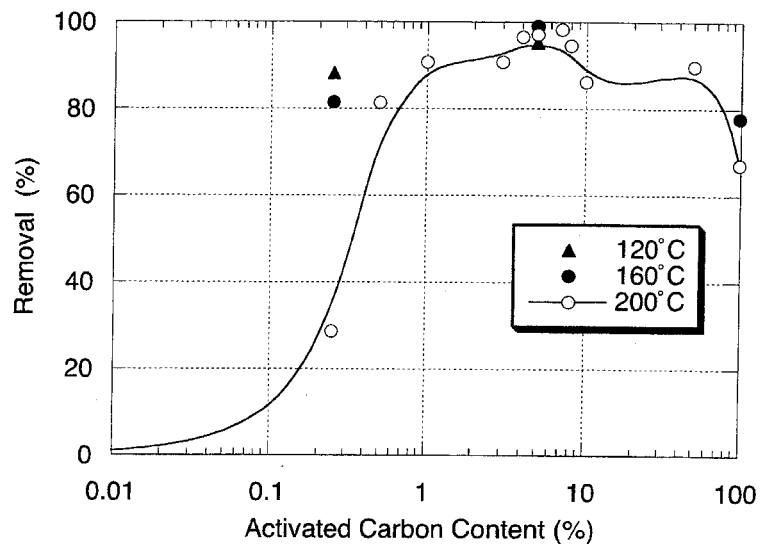


Figure 2.26 Relationship between Calcium Chloride Content in Synthetic Fly Ash and Mercury Removal

(2) 活性炭含有率に関する実験

塩化カルシウムの含有率に関する実験と同様に、塩化カルシウム、活性炭、二酸化ケイ素の3組成から成る模擬飛灰を作成し、この模擬飛灰中の活性炭含有率を段階的に変化させ水銀除去実験を行った。なお、塩化カルシウム含有率は一律1wt%とし、残りはベースである二酸化ケイ素とした。また、実験は水銀除去率の変化を明確に把握するため、200℃の温度条件下でおこなうこととした。実験結果を



Experimental Condition
Activated Carbon Content: 0.25-99%, Base Material: SiO_2 (0-98.75%)
Calcium Chloride Content: 1%
Mercury Species: Metal Hg, Moisture: 20%
Atmosphere: Air, Filter Thickness: 5mm

Figure 2.27 Relationship between Activated Carbon Content in Synthetic Fly Ash and Mercury Removal

Figure 2.27 に示した。模擬飛灰中の活性炭含有率が0.5%以上になると水銀除去率80%以上が得られることがわかった。また、活性炭含有率が7%以上になると水銀除去率が減少する傾向がみられた。この減少傾向は活性炭含有率7~10%において最も顕著に現れた。活性炭含有率が10%を超えると、若干の減少傾向はみられるものの除去率はほぼ横ばいとなった。以上より、水銀除去に関して活性炭含有率には最適値(5~7%)があることが確認された。この最適値では、出口側水銀濃度 $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下の達成が可能であった。活性炭の添加に最適値が存在したことは2.4.3.3で焼成飛灰に活性炭を添加した場合と同様の現象を示しており、活性炭-塩化カルシウムという組み合わせが、実際のごみ焼却飛灰をよく模擬できているといえた。

上記ではすべての実験を200℃の温度条件下でおこなった。その結果、活性炭含有率0.25%の模擬飛灰においては水銀除去率が28.6%と低い値を示すこととなった。そこで活性炭含有率の変動と温度条件が水銀除去に与える影響をみるために、活性炭含有率0.25%の模擬飛灰を用いて、温度条件120℃、160℃の場合についても実験をおこなった。温度が高くなるほど除去率が低下することがわかり、特に、160℃から200℃にかけては、81.5%から28.6%と水銀除去率の低下が著しかった。次に、活性炭含有率99%の模擬飛灰を用いて、160℃と200℃の場合の水銀除去率の違いについて調べた。160℃では77.8%、200℃では67.1%と200℃の方が除去率が低いことが確認されたが、顕著

な除去率の低下はみられなかった。

以上から活性炭含有率が非常に小さければ、飛灰の水銀除去能は温度の影響を受けやすくなるものと推測された。

2.5.3.3 水銀化合物の熱的特性

2.5.3.1より塩化カルシウムと活性炭から成る模擬飛灰中に固定される水銀の形態が、酸化水銀および塩化第一水銀、塩化第二水銀の3種の水銀化合物に関わることから、これら水銀化合物の本実験装置における熱的特性を把握し、さらに活性炭、塩化カルシウムがこれらの水銀化合物に及ぼす影響を把握するために、実験を行った。

実験方法は、ガラス繊維ろ紙上に各水銀化合物あるいは混合物を乗せ、除湿した空気（水分0%）を流し込み、フィルタ部通過後空気中の水銀濃度を測定した。各水銀化合物と活性炭、塩化カルシウムの混合割合および実験結果をTable2.12に示した。測定時間は60～120分間とし、温度条件については連続分析計が振り切れない程度の水銀濃度（ $\sim 5000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ）になるようにそれぞれ設定した。すなわち、各混合物で用いた温度条件の高低が、各混合物中の水銀の安定性を表すこととなる。また、同じ温度条件なら各混合物から発生した水銀の濃度が安定性の指標となる。

(1) 酸化水銀

酸化水銀は3種類の水銀化合物の中では最も安定した物質であった。また、酸化水銀から発生した水銀はほぼ全量が非水溶性水銀の形態であることがわかった。酸化水銀の水に対する溶解度（ $5.3\text{mg}/100\text{mL}$ -水 at 25°C ）からみると⁹⁾、 $1605 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度の濃度では総発生量は $1605 \mu\text{g}/\text{Nm}^3 \times 2\text{L}/\text{min} \times 69\text{min} \div 1000 (\text{Nm}^3/\text{L}) = 221 \mu\text{g}$ となる

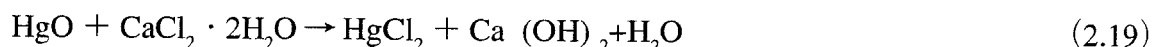
Table 2.12 The Thermal Stability of Mercury Compounds

No.	Filter Layer	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (min)	Wet Absorption Method($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)			Ratio of soluble to total (%)
				Water soluble	Water insoluble	Total Mercury	
1	HgO	120	69	51.6	1553	1605	3.2
2	HgO(1%)+AC(99%)	160	60	66.5	184	251	24.7
3	HgO(1%)+CaCl ₂ ·2H ₂ O(99%)	80	85	10472	1535	12007	87.2
4	HgO(1%)+AC(5%)CaCl ₂ ·2H ₂ O(94%)	160	60	603	96.7	700	86.1
5	Hg ₂ Cl ₂	80	60	87.3	4361	4448	2.0
6	Hg ₂ Cl ₂ (1%)+AC(99%)	60	90	16.3	3270	3287	0.5
7	Hg ₂ Cl ₂ (1%)+CaCl ₂ ·2H ₂ O(99%)	40	60	58.6	2940	2977	2.0
8	Hg ₂ Cl ₂ (1%)+AC(5%)CaCl ₂ ·2H ₂ O(94%)	80	90	36.9	2469	2506	1.5
9	HgCl ₂	40	120	2572	12.0	2584	99.5
10	HgCl ₂ (1%)+AC(99%)	100	60	129	3006	3135	4.1
11	HgCl ₂ (1%)+CaCl ₂ ·2H ₂ O(99%)	60	60	17064	106	17170	99.4
12	HgCl ₂ (1%)+AC(5%)CaCl ₂ ·2H ₂ O(94%)	80	60	646	69.1	716	90.3

ため、酸化水銀なら水に全量溶解する可能性がある。しかし、金属水銀ならば溶解度 ($2 \mu \text{g}/100\text{mL}$ -水 at 25°C) が低いため⁹⁾、溶解することはできない。したがって、比較的低温でも酸化水銀のまま気化することではなく、一部が分解し、難溶性の金属水銀が発生したものと考えられた。

活性炭中に酸化水銀を混合した実験では安定性がさらに向上することが確認された。ここでは酸化水銀の分解により発生した金属水銀が活性炭に吸着されるため安定性が向上したとも考えられるが、金属水銀に対する活性炭の吸着能は非常に低いことがわかっている。このことから、活性炭は酸化水銀の分解反応を抑制したと推測された。

酸化水銀と塩化カルシウムを混合すれば安定性が大きく失われ、この粉粒体からは水銀が主に水溶性水銀として気化していることが確認された。酸化水銀の溶解度から考えると酸化水銀として気化し、蒸留水に吸収されたことも考えられるが、 80°C で $12000 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ が発生したことから、以下の反応式 (2.19) のように酸化水銀が塩化され塩化第二水銀が発生しているものと考えられた。



また、酸化水銀、活性炭、塩化カルシウムを混合した粉粒体では、塩化カルシウムが高い割合 (94%) で含まれているにもかかわらず、水銀の安定性が高いことが確認された。ここでも上記の反応式のように酸化水銀が塩化カルシウムにより塩化され、塩化第二水銀が生じると考えられる。しかしその流出量が大幅に低下していることから、生じた塩化第二水銀が即座に酸化水銀と結合し、複塩であるオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot n\text{HgO}$) として活性炭上に固定されていると考えられた。

(2) 塩化第一水銀

塩化第一水銀の安定性は酸化水銀に比べるとかなり低いことが確認された。塩化第一水銀からは以下の不均化反応により金属水銀 (非水溶性) と塩化第二水銀 (水溶性) が発生することが知られている⁶⁸⁾。



しかし、ここでは発生した水銀のほぼ全量が非水溶性であったことから、難溶性の塩化第一水銀の気化もしくは式 (2.20) の反応の進行と同時に HgCl_2 自体も分解し、金属水銀となっているものと考えられた。

活性炭中に混合した場合、塩化第一水銀は逆に安定性が低下した。活性炭による安定化効果が現れなかったのは、ここで用いた3種類の水銀化合物の中では塩化第一水銀のみであった。活性炭には塩化第一水銀の気化 (昇華) あるいは不均化反応を促進する作用があるのではないかと考えられた。

塩化第一水銀と塩化カルシウムを混合した場合は、安定性がさらに失われることが

わかった。また、この混合物から発生した水銀のほとんどが非水溶性であったことから、塩化第一水銀は塩化カルシウムと混合しても塩化第二水銀にまで塩化されないことが確認された。

塩化第一水銀、活性炭、塩化カルシウムを混合した粉粒体では水銀の安定性が向上する効果がみられた。しかしこの場合も、同様の実験をおこなった他の2種の水銀化合物に比べ低い安定性にとどまることがわかった。

(3) 塩化第二水銀

塩化第二水銀は非常に気化しやすくここで用いた3種類の水銀化合物の中では最も不安定であった。塩化第二水銀を活性炭中に混合した結果、水銀の安定性は飛躍的に向上し、発生する水銀ガスのお大半が非水溶性水銀であることが確認された。このことから活性炭は塩化第二水銀を安定化させ、また非水溶性水銀へと形態変化させる作用を有するということが認められた。塩化第二水銀と活性炭、塩化カルシウムを混合した粉粒体では他の2種の水銀化合物と同様に水銀が安定して保たれることが確認された。

2.5.4 飛灰堆積層における水銀除去機構に関する考察

ここでは、塩化カルシウムと活性炭からなる模擬飛灰を用いて得られた実験結果を総括し、飛灰堆積層における水銀除去機構についての考察を行った。Figure 2.28 に、本研究において推察される水銀除去機構を示した。

X線回折分析によれば、金属水銀は排ガス処理温度域でオキシクロリネーション反応を生じ、粉粒体中では主にオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$) の形態となり粉粒体中に固定されていることがわかった。実験温度の違いなどはあるが、金属水銀が活性炭上でオキシ塩化水銀の形態で固定されることは Teller らや Drum らの研究によっても推定されている^{73), 78)}。以

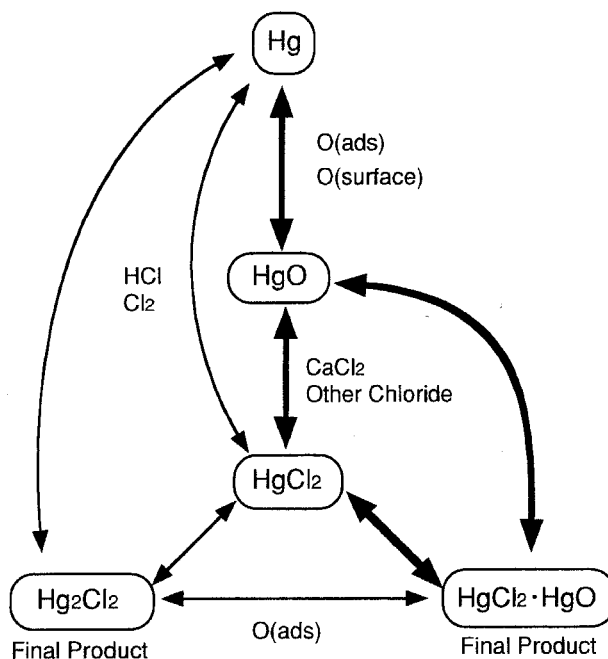
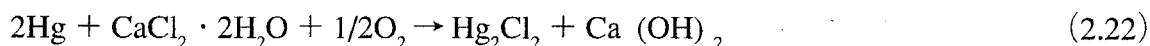
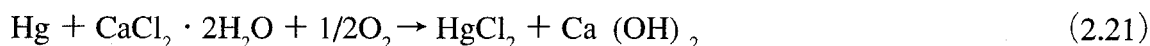


Figure 2.28 Mercury Removal Mechanism on the Surface of Synthetic Fly Ash Consisted of Activated Carbon and Chlorides (Mainly Calcium Chloride) in Flue Gas Temperature Range

上から、まず金属水銀 (Hg) が塩化され、塩化第二水銀 (HgCl_2)、塩化第一水銀 (Hg_2Cl_2) が生成される機構について考察する。

金属水銀が塩化カルシウムと直接反応していると考えらるなら以下の反応式が挙げられる。



上記の反応式の自由エネルギーは負であるため、反応は右辺に進むが、金属水銀は塩化カルシウム堆積層を通過してもほとんど形態変化を起こさないことを実験的に確認している。また、塩化カルシウムから塩化水素が発生し金属水銀と反応する機構も考えられるが、本実験の温度条件 (120~200℃) のように低温では金属水銀は塩化水素と20%程度しか反応しないとの報告もあることから²⁸⁾、金属水銀が直接塩化される経路は主たる経路ではないと推測される。ここで2.5.3.3の結果から、酸化水銀の形態なら容易に塩化カルシウムと反応し塩化第二水銀が生成されることが確認されたので、金属水銀はまず酸化水銀となり、その後塩化カルシウムにより塩化を受けるものと考えられる。そこで次に酸化水銀の生成機構を考察する。

金属水銀と酸素の反応は以下の式で表される。



金属水銀と酸素は室温でも反応して酸化水銀となることが知られているが、ただその結合速度は極めて遅く、300~350℃ではじめて有効な反応速度となる⁷⁹⁾ことから、式(2.23)の反応は本実験の温度条件において空気中では起こりにくいと考えられる。このことは以下の事実からも支持される。すなわち、もし空気中で酸化水銀が生成するならば、酸化水銀は塩化カルシウムによる塩化を受け易いため出口側では塩化第二水銀が生成しているはずである。しかし、実際は塩化カルシウム堆積層通過後も金属水銀のままであること、あるいは酸化水銀が生成しているなら活性炭のみによってもある程度は除去が可能であると考えられるが実際にはほとんど除去されないことが理由として挙げられる。したがって、混合物中で金属水銀の酸化が促進されることが考えられる。

活性炭はキノン基などの化学的に活性で酸化力のある表面官能基を有するうえ、酸素ガスの解離吸着も表面で生じやすいことが知られている^{47,48)}。活性炭上の吸着酸素 ($\text{O}(\text{ads})$) や表面官能基の酸素 ($\text{O}(\text{surface})$) によって安定な酸化水銀が生成するならば、活性炭のみの場合においても金属水銀の除去が可能であろう。2.5.3の実験結果からも、酸化水銀は活性炭中で安定に保たれることが確認されている。また、Hallらは、活性炭が存在する場合は存在しない場合に比べ水銀が酸化されやすいことを報告

している⁶³⁾。

しかし、本実験では活性炭のみでは金属水銀は除去できなかったことから、活性炭のみの酸化作用によっては金属水銀の酸化は容易には起こりにくいと推測される。実験的な事実として塩化カルシウムが共存することにより、水銀の酸化を促進している。この機構については詳しくは本実験ではわからなかったが、都市ごみ焼却飛灰をX線回折分析し、カルシウム化合物について調べてみると、次亜塩素酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が生成していることが認められることから、酸化力の強いカルシウム化合物が活性炭上で生成することが水銀の酸化に寄与していることが推測された。

生じた酸化水銀の一部は前述したように容易に塩化カルシウムと反応し、塩化第二水銀となる。この反応は先の2.5.3.3で挙げた式(2.19)の反応である。この式(2.19)は自由エネルギーも負であるため、反応は進行するものと推測される。

また、本実験では塩素の生成を確認できていないが活性炭表面上で生成したとすると、塩素と水銀の反応性は高いため^{51,80)}、直接金属水銀から塩化第二水銀が生じる経路もあり、逆に塩化第二水銀から酸化水銀を生じることも考えられる。

最終的に、生成した塩化第二水銀は式(2.23)で生じた酸化水銀と複塩を形成し、安定なオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot n\text{HgO}$: $n=0.5, 1, 2, 3, 4$) として活性炭上に固定されると考えられる。

また、X線回折分析でわずかに検出された塩化第一水銀 (Hg_2Cl_2) は、以下の反応式(2.24)で表されるオキシ塩化水銀の分解反応により生成する経路、活性炭の還元作用による



塩化第二水銀からの自己生成⁵⁷⁾、あるいは式(2.20)に挙げたような不均化反応により生成する経路が考えられる。

金属水銀からこれら最終生成物に至るまでの経路についてはFigure2.28に示したとおりであり、どの経路によりどの化合物に到達するかは、燃焼排ガスの雰囲気、温度、粉粒体を構成する物質の組成および量に依存し異なってくるといえる。

2.5.5 まとめ

本節では、活性炭を数種の純物質の粉粒体に添加し、これらの混合物が金属水銀ガスの除去に及ぼす影響を調査した。以下に本節で得られた知見を示す。

(1) 塩化カルシウム単独および活性炭単独では全く除去効果は表れなかったが、塩化カルシウムに活性炭を混合することで、金属水銀ガスの除去率は99%以上の高率を示した。金属水銀は主にオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$) として活性炭上に化学吸着さ

れていた。また、少量ながら塩化第一水銀としても存在することがX線回折分析より明らかとなった。実験後の粉粒体をふるい分けて水銀の含有量を測定すると、約9割が活性炭に含まれていることが分かった。

(2) 塩化カルシウム以外の塩化物についても活性炭との混合による複合作用がみられた。活性炭を一律5%の混合割合とした場合、塩化カルシウムは0.5%でほぼ100%の水銀除去率を示した。また、活性炭量が1%以下の割合では、160℃でもっとも除去率が高くなったことから、単なる物理的な吸着ではなく化学反応を伴う吸着であることが明確となった。温度200℃において、塩化カルシウムの混合割合を1%とした場合、活性炭は5~7%程度で最も除去率が高かった。また、活性炭含有率が非常に小さければ、模擬飛灰の水銀除去能は温度の影響を受けやすくなった。これらの現象は、焼成飛灰と活性炭を用いた実験においても観察されることから、実飛灰においても活性炭と塩化カルシウムとの複合作用が主たる除去機構であると推測された。

(3) 酸化水銀、塩化第一水銀、塩化第二水銀の熱的安定性においては、酸化水銀が最も安定であった。酸化水銀は、塩化カルシウムと共存することによって塩化水銀となることが実験的に確かめられた。また、酸化水銀および塩化第二水銀は活性炭の存在により、熱的安定性が増加した。

(4) 活性炭と塩化カルシウムの混合物における水銀除去機構の主経路は、

金属水銀 → 酸化水銀 → 塩化第二水銀 → オキシ塩化水銀

であり、最終生成物であるオキシ塩化水銀は活性炭上に化学吸着されると推測された。

2.6 おわりに

本章では、飛灰における水銀除去機構の解明を目的に未燃炭素および活性炭に注目して実験的検討を行い、さまざまな観点から飛灰中で生じている水銀に関する反応を定性・定量した。以下に本章で得られた主な成果を示した。

1) 飛灰における除去特性

水銀除去に対して温度、未燃炭素量の2つの因子の影響が大きかった。温度は低温にすることで除去率は高くなり、また、温度を上下することで吸脱着現象を示した。未燃炭素量は除去率と正の相関をもち、水銀除去能を示すよい指標であると考えられた。

2) 活性炭添加における除去特性

温度、活性炭の混合割合、塩化水素の3つの因子が水銀除去に対し大きく影響を及ぼした。温度は低温にすることで除去率は高くなった。塩化第二水銀ガスの場合、塩化水素が微量である雰囲気下では活性炭の混合割合が1%で最大の除去率を示し、以後

混合割合の増加につれて除去率の低下が認められた。塩化水素を高濃度で混合させた雰囲気下では活性炭の混合割合が増加しても除去率は非常に高率となった。金属水銀ガスの場合、塩化水素を高濃度で混合させると粉粒体通過後の水溶性水銀の割合が増加することから粉粒体中で塩化第一水銀および塩化第二水銀に形態が変化していることがわかり、この変化が除去率を向上させたと考えられた。両形態の水銀ガスともに塩化水素が高濃度である雰囲気下ではX線回折分析により活性炭上で塩化第一水銀が生成されることが推定された。

3) 飛灰堆積層における水銀の除去機構

焼成飛灰および未燃炭素（あるいは活性炭）だけでは水銀除去ができないことが、実験的に明らかにされ、未燃炭素（あるいは活性炭）と焼却飛灰中の成分の複合作用により水銀は除去されることがわかった。活性炭と純試薬との模擬飛灰による実験から、水銀除去に影響が大きい共存成分は塩化カルシウムであることを発見し、実飛灰においても活性炭と塩化カルシウムとの複合作用が主たる除去機構であると結論づけた。塩化カルシウムと活性炭の量的な関係が水銀除去に及ぼす影響を系統的に調べ、活性炭を一律5%の混合割合とした場合、塩化カルシウムは0.5%でほぼ100%の水銀除去率を示すこと、塩化カルシウムの混合割合を1%とした場合、活性炭は5~7%程度で最も高い除去率を得ることができるとわかった。

模擬飛灰では、金属水銀は主にオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$) として活性炭上に化学吸着されていた。また、少量ながら塩化第一水銀としても存在することがX線回折分析より明らかとなった。したがって、水銀は飛灰堆積層においては、金属水銀、酸化水銀、塩化第二水銀、塩化第一水銀、オキシ塩化水銀などの形態に変化し、複雑な反応が生じて固定化されることが本研究から示唆された。

飛灰における塩化第二水銀の除去機構について式 (2.5)、式 (2.6) の2式で表現される2つの反応のモデル化を行った。この反応では塩化カルシウムに関する項を考慮していないが、塩化カルシウムは極めて少量で水銀除去率を安定的に向上させるものであり、活性炭含有量による項のみで、実際の反応をよく表現できた。反応速度定数の検討からは、式 (2.6) の反応が律速であると推定された。

第2章参考文献

- 1) 松井三郎、江見準、金岡千嘉男、薄井千代喜：燃烧廃ガス中の水銀及びカドミウム除去に関する報告書、金沢大学工学部（1981）
- 2) Y. Otani, C. Kanaoka, C. Usui, S. Matsui and H. Emi: Adsorption of Mercury Vapor on Particles, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.735-738 (1986)
- 3) J. Iori, Y. Fukaya, I. Ohba and S. Takenaka: Bag Filter System for MSW Incinerator Operation Method of MSW Incinerator and Removal Efficiency for Harmful Substances, *The Kyoto Conference on Dioxins Problem of MSW Incineration*, pp.193-200 (1991)
- 4) 西谷隆司、伊藤尚夫、福永勲、井上善介：焼却工場排ガス中の水銀の挙動に及ぼす塩化水素ガスの影響について、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.261-264（1990）
- 5) 古角雅行：排ガス洗浄設備における水銀挙動に関する基礎的実験、清掃技報、Vol.13、pp.65-73（1988）
- 6) 魚屋和夫、武井彰、松浦重治、飯田往男、小瀬公利：都市ごみ焼却炉排ガス処理装置の小型化、三菱重工技報、Vol.27、No.4、pp.319-324（1990）
- 7) J. G. T. Bergstrom: Mercury Behaviour in Flue Gas, *Waste Management & Research*, Vol.4, No.4, pp.57-64 (1986)
- 8) 占部武生、横川晴美：ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察、廃棄物学会論文誌、Vol.1、No.1、pp.10-18（1990）
- 9) D. R Lide and H. P. R. Frederikse: CRC Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition, *CRC Press Inc.*, pp.4-75 (1995)
- 10) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances Part1,2, *VCH*(1989)
- 11) D. Laudal, B. Nott, T. Brown and R. Roberson: Mercury Speciation Methods for Utility Flue Gas, *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol.358, pp.397-400 (1997)
- 12) B. Ghorishi and B. K. Gullet: Sorption of Mercury Species by Activated Carbons and Calcium-based Sorbents: Effect of Temperature, Mercury Concentration and Acid Gas, *Waste Management & Research*, Vol.16, pp.582-593 (1998)
- 13) C. D. Livengood and M. H. Mendelsohn: Improved Mercury Control in Wet Scrubbing through Modified Speciation, *EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium, The Mega Symposium, Particulates and Air Toxics* (1997)
- 14) R.S. Braman and D.L Johnson: Selective Absorption Tubes and Emission Technique for Determination of Ambient Forms of Mercury in Air, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.8, pp.996-1003 (1974)
- 15) D.L Johnson and R.S. Braman: Distribution of Atmospheric Mercury Species Near Ground, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.8, pp.1003-1009 (1974)
- 16) Y. Takizawa, K. Minagawa and M. Fujii: A Practical and Simple Method in Fractional

Determination of Ambient Forms of Mercury in Air, *Chemosphere*, Vol.10, No.8, pp.801-809 (1981)

17) 徳永修三：水銀（Ⅱ）水溶液中における水銀（0）の生成に関するいくつかの知見、化学技術研究所報告、Vol.82、No.6、pp.307-310（1987）

18) 下村滋、西原洋一、棚瀬弥一郎：希薄水銀（Ⅱ）溶液中の水銀の減少、分析化学、Vol.18、pp.1072-1077（1969）

19) 占部武生：ごみ焼却炉の洗煙に伴う水銀の挙動及び洗煙排水中の水銀の除去に関する基礎調査、清掃技報、No.16、pp.7-23（1991）

20) 井出明、古角雅行、茂中勉：ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去法、都市と廃棄物、Vol.15、No.4、pp.13-24（1985）

21) 手島肇、篠田高明、中川伊造、前田功：都市ごみ焼却プラントにおけるバグフィルターでの水銀・ダイオキシン類の同時除去、PPM、No.4、pp.41-49（1995）

22) 岡田光浩、小瀬公利、小野典彦、魚屋和夫、武井彰：都市ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.257-260（1990）

23) 村井正和、中川伊造、本田俊郎、前田典生：ごみ焼却炉排ガス中の乾式水銀除去特性、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.168-170（1991）

24) 西谷隆司、福永勲、井上善介：排ガス中水銀の乾式除去に関する基礎的実験、第2回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.397-400（1991）

25) 東京都清掃局：清掃工場から排出されるダイオキシン類に関する調査報告書、Vol.2、pp.67-91（1988）

26) 吉窪克巳、澁谷榮一：都市ごみ焼却排ガス中水銀の乾式除去、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.129-131（1992）

27) 西谷隆司、井上善介：無機塩化物溶液からの塩酸ガス発生を利用したガス中水銀除去に関する基礎実験、昭和62年度大阪市立環境科学研究所報告、pp.41-46（1988）

28) B. Hall, P. Schager and O. Lindqvist: Chemical Reaction of Mercury in Combustion Flue Gases, *Water Air and Soil Pollution*, Vol.56, pp.3-14（1991）

29) 岩崎好陽、中浦久雄、谷川昇、朝来野国彦：ゴミ焼却炉からの水銀の連続測定結果について、第24回大気汚染学会講演要旨集、p570（1983）

30) 谷川昇、岩崎好陽、中浦久雄：ごみ焼却炉からの水銀の連続測定結果について（第3報）、第25回大気汚染学会講演要旨集、p606（1984）

31) ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討会：ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン（1997）

32) 魚屋和夫：都市ごみ焼却炉乾式廃ガス処理法に関する研究、京都大学博士論文（1993）

33) (社)日本環境測定分析協会：改訂版底質調査方法とその解説、丸善（1988）

34) (社)日本下水道協会：下水試験方法-1984年版-、(社)日本下水道協会（1985）

35) 舟阪渡編：燃料分析試験法、南江堂、pp.49-51（1968）

- 36) 高岡昌輝、谷垣信宏、武田信生、藤原健史：粒径別に分画された都市ごみ焼却飛灰の特性、環境衛生工学研究、Vol.15、No.1、pp.30-42 (2001)
- 37) 小林禧樹、渡辺弘：粒子状物質吸着態水銀の挙動、第25回大気汚染学会講演要旨集、p250 (1984)
- 38) 小林禧樹、渡辺弘：粒子状物質吸着態水銀の挙動(II)、第26回大気汚染学会講演要旨集、p601 (1985)
- 39) 西谷隆司、福永勲：排ガス中水銀の乾式除去に関する基礎実験 (その2)、第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.271-274 (1992)
- 40) G. Wolfering: Quecksilber aus Rauchgasen abscheiden, *Umwelt*, Bd.21, 5, pp.270-273 (1991)
- 41) D. M. ヤング、A.D. クロウエル共著：ガスの物理吸着、産業図書 (1967)
- 42) C.L.Mantell 著：吸着及び吸着剤、技報堂 (1969)
- 43) 吉田久良、亀川克美、有田静児：活性炭による水銀 (II) イオンの吸着機構、日本化学会誌、No.5、pp.808-813 (1976)
- 44) 吉田久良、亀川克美、有田静児：原料および賦活法の異なる活性炭に対する水銀 (II) の吸着特性、日本化学会誌、No.10、pp.1596-1601 (1976)
- 45) 立本英機、豊田環吉、溝淵泉、北川睦夫：活性炭による水銀化合物水溶液の収着、水処理技術、Vol.10、No.10、pp.11-18 (1969)
- 46) 炭素材料学会編：活性炭－基礎と応用－、講談社サイエンティフィック、pp.321-332
- 47) 柳井弘、石崎信男：活性炭読本第2版、日刊工業新聞社 (1996)
- 48) 真田雄三、鈴木基之、藤元薫：新版活性炭 - 基礎と応用 -、講談社サイエンティフィック (1992)
- 49) 古林通孝、篠原力男、浜野修史、長井健一、澤地實、村上真也：活性炭塔による有害物質の除去実験、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.681-683 (1999)
- 50) 西谷隆司、福永勲、伊藤尚夫：EP灰の排ガス中水銀除去能に関する実験的研究(その2)、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 295-297 (1994)
- 51) 小林禧樹、鳥橋義和：都市ごみ焼却炉排ガス中における塩素及び水銀の挙動、兵庫県立公害研究所研究報告、Vol.21、pp.33-38 (1989)
- 52) 戸塚安昭、西田弘、菊池功：塩化水素から塩素の製造、化学工学、Vol.26、No.6、pp.433-436 (1988)
- 53) R. D. Griffin: A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion, *Chemosphere*, Vol.15, Nos.9-12, pp.1987-1990 (1986)
- 54) M. W. M. Hisham and S. W. Benson: Thermochemistry of the Deacon Process, *J. Phys. Chem.*, Vol.99, pp.6194-6198 (1995)
- 55) 渡辺信久、谷川昇、石川千晶、山本実、前弘、篠原明義、松江努、佐藤茂夫、及川智、河村清史：ごみ中塩素計測法に関する検討、廃棄物学会誌、Vol.12、No.1、pp.60-66 (2001)

- 56) 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋：岩波理化学辞典第4版、岩波書店 (1987)
- 57) H. Braun, M. Metzger and H. Vogg: Zur Problematik der Quecksilber-Adscheidung aus Rauchgasen von M llverbrennungsanlagen, *Muell and Abfall*, No.2, pp.62-71 (1986)
- 58) J. W. Hassler：活性炭第3版、共立出版 (1976)
- 59) T. R. Bolam and W. A. Phillips: The Action of Charcoal on Aqueous Solutions of Silver Nitrate, *Trans. Faraday. Soc.*, Vol.31, pp.1443-1452 (1935)
- 60) I. M. Ismail and P.L. Walker, Jr: Detection of Low Temperature Carbon Gasification Using DSC and TGA, *Carbon*, Vol.27, No.4, pp.549-559 (1989)
- 61) M.S. Milligan and E. Altwicker: The Relationship between De-novo-synthesis of PCDD/F and LowTemperature Carbon Gasification in Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, No.8, pp.1595-1601 (1993)
- 62) M.Eichberger and L. Stieglitz: The Influence of Different Types of Activated Carbons on the Formation of Polychlorinated Compounds in De-novo-synthesis, *Organohalogen Compounds*, Vol.20, pp.385-390 (1994)
- 63) B. Hall, P. Schager and J. Weesmaa: The Homogeneous Gas Phase Reaction of Mercury with Oxygen, and the Corresponding Heterogeneous Reactions in the Presence of Activated Carbon and Fly Ash, *Chemosphere*, Vol.30, No.4, pp.611-627 (1995)
- 64) 小林晴夫：触媒装置および設計、地人書館、pp.70-145 (1965)
- 65) I.K.Iskandar, H.M.Selim: Engineering Aspects of Metal-Waste Management, *LEWIS Publishers*, pp.117-140 (1992)
- 66) 橋本健治：反応工学、培風館 (1979)
- 67) 土壤物理性測定委員会編：土壤物理性測定法、養賢堂、pp.45-47 (1972)
- 68) 喜多村正次、近藤雅臣、滝澤行雄、藤井正美、藤本素士：水銀、講談社サイエンティフィック (1976)
- 69) 岩田進午、三輪睿太郎、井上隆弘、陽捷行：土壤の化学、学会出版センター、pp.253-256 (1980)
- 70) 魚屋和夫、小瀬公利、洞口光弘、殿村丈二、岡田光浩：燃焼排ガス中の酸性ガス及び水銀の除去方法、公開特許公報、昭 62-247826、pp.141-144 (1987)
- 71) C. D. Livengood, H. S. Huang and J. M. Wu: Experimental Evaluation of Sorbents for the Capture of Mercury in Flue Gases, *87th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, Cincinnati Ohio June 19-24 (1994)
- 72) 大谷吉生、江見準、金岡千嘉男、木本政義、西野博：金属塩化物を添着した活性炭による水銀蒸気の吸着、化学工学会秋季大会第 53 回年会、p214 (1988)
- 73) A. J. Teller and J. M. Quinmby : Mercury Removal from Incineration Flue Gas, *84th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, Vancouver, British Columbia June 16-21 (1991)

- 74) J. M. Quimby: Mercury Emissions Control from Combustion Systems, *86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, Denver Colorado June 13-18 (1993)
- 75) 西谷隆司、福永勲、伊藤尚夫：飛灰の金属水銀除去能に関する基礎実験、第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.278-280 (1995)
- 76) 日本化学会編：土の化学 (季刊化学総説)、学会出版センター、No.4、pp.50-66 (1989)
- 77) S. Sakai, S. E. Sawell, A. J. Chandler, T. T. Eighmy, D. S. Kosson, J. Vehlow, H. A. van der Sloot, J. Hartlen and O. Hjelm: World Trends in Municipal Solid Waste Management, *Waste Management*, Vol.16, No.5, pp.341-350 (1996)
- 78) D. A. Drum, K. Crawford, T. Selzer and S. Wargo: Behavior of Mercury Metal and Mercury Compounds During Collection on Various Media at 400°F, *86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, Denver Colorado June 13-18 (1993)
- 79) F. A. コットン、G. ウイルキンソン：無機化学第4版上、培風館 (1987)
- 80) B. Hall, O. Lindqvist and E. Ljungstrom: Mercury Chemistry in Simulated Flue Gases Related to Waste Incineration Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.24, No.1, pp.108-111 (1990)

第3章 硫化物による水銀除去

3.1 はじめに

前章までで、飛灰の除去性能に関する評価を行い、その中で未燃炭素が水銀除去に非常に重要な役割を果たしていることを示した。さらにその代用として活性炭を用いて模擬飛灰を作成し、飛灰による水銀除去能の再現実験を行い、未燃炭素が活性炭と同様の役割を果たすことを明らかにした。また、活性炭だけが水銀除去の役割を果たしているのではなく、共存する物質との混合効果によるところが大きいこともわかり、飛灰による水銀除去には未燃炭素や活性炭などの炭素質以外の物質の関与も示された。これまで、他の研究者によっても活性炭の強い吸着力を利用した水銀除去に関する研究が行われているが¹⁻⁶⁾、炭素以外の物質の水銀除去に関する寄与については詳細な研究がなく、飛灰中の構成物質の中に他に水銀除去に効果をもたらすものが存在する可能性がある。つまり、未燃炭素や活性炭で水銀を除去するのではなく、全く炭素とは別の物質への吸着あるいは反応により水銀が除去されている可能性がある。

本章では、まず前章同様にバグフィルタによる乾式排ガス処理システムを想定した実験装置により、炭素に代わりうる水銀除去に有効な物質について検討した。次にその中で最も有効な物質であった硫化物についてその種類による水銀除去特性を把握するため、飛灰とは混合せずに硫化物とガス態水銀の反応性について実験的検討を行い、その除去機構を明らかにした。硫化物については、過去にスウェーデン、カナダなどで硫化ナトリウム (Na_2S) を煙道中に噴霧し、水銀を除去する実験が行われている⁷⁻¹⁰⁾。スウェーデンのプラントでは、ガスを冷却するために煙道内に噴霧する水に Na_2S を約6%の濃度になるように混合するという方法をとっており、低温度域では Na_2S の有無に関わらず除去率が高いが、 150°C 以上になると Na_2S 水溶液を噴霧していない場合の除去率が大きく低下したことが報告されている⁷⁾。一方、カナダのプラントにおける実験結果は、やや除去率がばらついているが、 Na_2S を用いると、用いないときに比べて除去率が30%向上することが分かっている⁸⁻¹⁰⁾。水銀は硫黄と反応しやすいことはよく知られており、最近では硫黄、硫化物を含浸させた活性炭に対する水銀の吸着に関する研究が盛んである¹¹⁻¹⁶⁾。しかしながら、これまで気体中の水銀と金属硫化物との反応に関する知見は乏しく、その反応生成物の同定についても詳細な報告はない。

3.2 飛灰構成物質の排ガス中の水銀除去能

3.2.1 概説

本研究では、まず、飛灰中に含まれ、水銀除去能を持ちうる可能性がある未燃炭素以外の物質として鉄および亜鉛化合物に注目した。焼成して未燃炭素を除去した飛灰にこれらの物質をそれぞれ添加することで水銀除去能を調べた。次に、その中で最も除去能が高かった硫化亜鉛と焼成飛灰との混合物を用いて、雰囲気などの条件変化に応じた水銀除去特性を明らかにし、それら混合物中で生成される反応物質を同定することを試みた。

3.2.2 実験方法

実験装置はFigure2.3に示したのと同じものを使用した。本実験における実験条件をTable 3.1に示した。本実験は都市ごみ焼却排ガス中での反応をみるため、前章と同様に塩化第二水銀を中心に実験を行い、一部比較実験として金属水銀ガスを用いた¹⁷⁻³¹⁾。塩化第二水銀ガス、金属水銀ともに濃度は $500 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ の範囲とした。

ガス雰囲気については温度 160°C 、水分 20%、空気雰囲気を中心とした。ガス組成については、実ガスは多種多様なガスから構成されているが、ラボスケール実験で正確に模擬することは難しく、空気雰囲気とした。都市ごみ焼却排ガスを考える場合、塩化水素は非常に重要な因子であるが、本実験ではこの塩化水素が非常に低い状況でも水銀を除去できることを目指したため、通常の実験ではガス雰囲気として使用せず、一部のデータのみ塩化水素の効果をみるため途中でガスボンベより 1000ppm 程度の塩化水素ガスを注入した。ただし、前章にも述べたように、塩化第二水銀ガスを用いた実験では、共存ガスとして塩化水素が 1ppm 程度存在することとなった。

フィルター部については、前章と同様に焼成飛灰 A を用いた。この灰化した焼成飛灰 A をベースに、塩化第一鉄 (FeCl_2)、塩化第二鉄 (FeCl_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、塩化亜鉛 (ZnCl_2)、硫化亜鉛 (ZnS) を一律 5% (焼成飛灰：添加物 = 95：5) 添加して用いた。飛灰の主構成物質と考えられている二酸化ケイ素および酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウムには水銀除去能がほとんどないことを確認しているため、元素として比較的飛灰中の濃度の高い鉄、および同じく飛灰中濃度が高く、単体は低温で水銀とアマルガムを形成しやすい亜鉛に注目した。その中で、鉄化合物として塩化第一鉄と塩化第二鉄を

Table 3.1 Experimental Conditions

Mercury Species and Concentration	HgCl ₂ , M-Hg: $500 \sim 1,000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ $5,000 \sim 10,000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (for Xray Diffraction)
Temperature	120, 160, 200 °C
Moisture	0, 20 %
HCl Concentration	1, 1,000 ppm
Filtration Rate	1.0 m/min
Types of Filter Paper	Glass Fiber Filter
Thickness of Filtering Layer	2, 5 mm
Powder and Particles	Fly Ash, Calcined Fly Ash
Additives	FeCl ₂ , FeCl ₃ , ZnO, ZnS, ZnCl ₂
Operating Time	180 min 1,440 min (for Xray Diffraction)

選択した。これは価数の違いを調べることと塩化第二鉄が水銀の酸化吸収剤として排ガス洗浄および排水処理に使用されていることによる。亜鉛化合物は化合形態の違いをみるために酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫化亜鉛を選択した。また焼成前の飛灰の未燃炭素含有量が5.6%であったため、未燃炭素および前章までの活性炭との対比を考慮して各化合物を5%添加した。

粉粒体に固定されている水銀の形態を明らかにするために、いくつかのサンプルについてはX線回折分析を行った。装置は理学電機製のRAD-rB、高輝度タイプを用い、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Search) による検索結果と水銀化合物の標準試薬の測定結果から、形態を同定した。

また、本実験の除去率は、実験時間(3時間)内に吸収された入口、出口の水銀量をガス量で割ることにより濃度(標準状態)に換算して、式(2.1)のように求めた。ゆえに、3時間の平均的な除去率を意味する。これは、実際のバグフィルターの逆洗間隔からは十分長いものと考えられるが、より安全側(長時間除去率を維持する)で除去率を評価することになる。また経時変化を観察できるように3時間とした。

3.2.3 実験結果および考察

3.2.3.1 水銀除去に対する添加物の効果

まず、各添加物の水銀除去に対する効果を温度160℃、水分20%、空気雰囲気、塩化第二水銀ガスの条件下で評価した。結果をFigure3.1に示した。前章でも示したように飛灰は焼成することで除去率が97.9%から8.7%へ減少した。この焼成後の飛灰に対

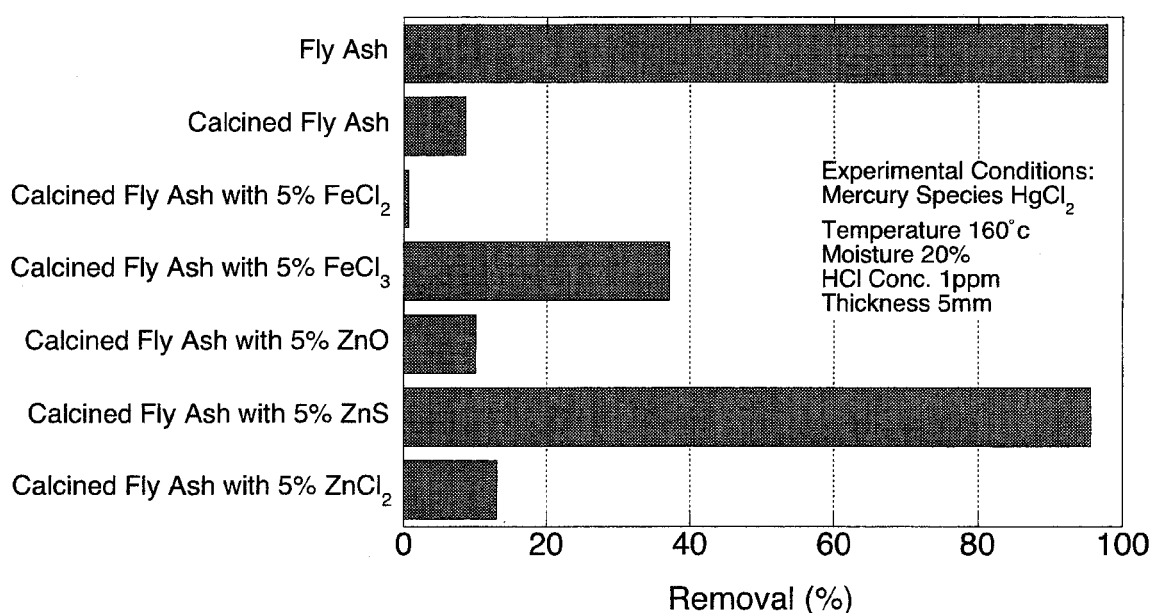
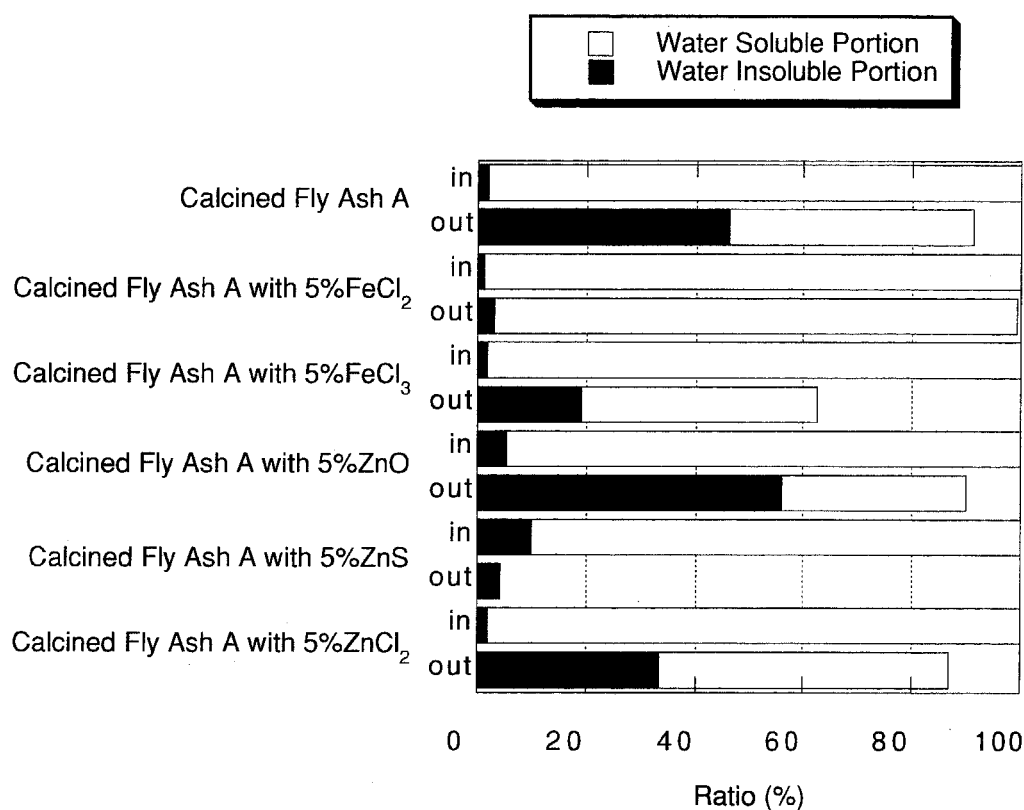


Figure3.1 Mercury Removal Efficiency through Various Filler Materials

して、各添加物を混合させた場合、硫化亜鉛で95.7%の除去率が達成され、次に塩化第二鉄が約37%程度の除去率を示した。その他の塩化第一鉄、酸化亜鉛、塩化亜鉛は低率にとどまり添加物の効果はなかった。Figure3.2に反応容器入口、出口における水溶性・非水溶性水銀濃度の変化を示した。Figure3.2では入口全体の濃度を100として、これに対して出口で測定された水溶性・非水溶性水銀濃度の割合を表した。塩化第一鉄を添加した焼成飛灰を除いては、混合焼成飛灰通過後に水溶性水銀が顕著に減少し、非水溶性水銀が増加するといった現象がみられ、水銀形態に変化が現れた。しかし、焼成飛灰での水銀形態の変化割合に比べると、金属塩化物を添加した飛灰での水銀形態の変化割合は小さかった。飛灰とは異なるが、松山らは水銀により汚染された土壌中の硫化水銀の除去促進剤として塩化第一鉄を使用し、200℃付近の低温でも塩化第一鉄から塩化水素が発生することを確認している³²⁾。金属塩化物を添加した飛灰でも、同様に金属塩化物と水分が反応して塩化水素が微量発生し、単なる焼成飛灰に比べ塩化第二水銀が非水溶性水銀に変化しにくくなっていたことが原因であると考えられた。



Experimental Conditions: Mercury Species HgCl_2 , Temperature 160°C , Moisture 20%, HCl Conc. 1ppm, Thickness 5mm.
The ratio is obtained on the assumption that total mercury conc. at inlet of reaction vessel is equal to 100.

Figure3.2 Water Soluble and Insoluble Mercury Portion at Inlet and Outlet of Reaction Vessel

また、硫化亜鉛を添加した焼成飛灰では非水溶性水銀も通過後に濃度が減少しており、金属水銀の除去にも効果が期待されることがわかった。

塩化第一鉄を添加した場合と塩化第二鉄を添加した場合の実験後の粉粒体を観察すると、除去率の高い塩化第二鉄の方が赤く変色していることが確認された。土壌において、酸化鉄は HgCl_3^- や HgCl_4^- を吸着することが知られているため³³⁾、塩化第二鉄から生成した酸化鉄が水銀除去に関与した可能性があった。また、塩化第二鉄が存在する場合は、



という反応において、160℃付近での自由エネルギーが負になることから、右辺へ反応が進行しやすいことがわかっており、塩化第二水銀から金属水銀への形態変化を生じにくく、 HgCl_3^- や HgCl_4^- などの形態で存在しやすかったことも水銀除去に寄与したのではないかと考えられた。

塩化第一鉄は、土壌中の硫化水銀を除去するのに使用されているように、たとえ一旦粉粒体中へ水銀が捕捉されたとしても再度水銀を脱着させる効果をもつため、焼成飛灰よりも添加した粉粒体では除去率は低くなったと考えられた。一方で、塩化第一鉄を添加した場合は塩化第二水銀がすくなくとも見かけ上形態変化を受けることなく、塩化第二水銀のまま粉粒体中を通過した。これは式 (3.1) の逆反応の自由エネルギーが正となることから式 (3.1) の左辺へ反応が進みにくく、金属水銀（非水溶性水銀）へ変化することなく素通りしたためと考えられた。これまでの著者の実験では、粉粒体層で出口の非水溶性水銀の量および割合が大きくなる場合に除去率が低くなる傾向があったのに対して、塩化第一鉄の添加の場合はこの傾向に一致しなかった。この結果は、塩化第二水銀ガスのままでは除去されず、除去には粉粒体層での形態変化が必要であることを示しているが、どのような形態への変化がどの程度必要なのかについては本実験ではわからなかった。

添加物および添加後の粉粒体の BET 比表面積および全細孔容積を測定した。結果を Table 3.2 に示した。BET 比表面積は、焼成前飛灰 23.8 m²/g、焼成後は 1.59 m²/g となった。この変化は未燃炭素が灰化処理により無くなったことによるものと考えられた。添加物の中で高い物は硫化亜鉛で 7.04 m²/g であった。また全細孔容積は焼成前飛灰が 0.027 mL/g、硫化亜鉛が 0.024 mL/g とほぼ同等の値を示した。塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化亜鉛は潮解性を示したので参考値扱いとした。BET 比表面積にしても全細孔容積にしても、硫化亜鉛は焼成飛灰との混合物では焼成飛灰よりも値が小さく、また活性炭などの物質に比べると非常に小さいといえ、物理的吸着のみでは水銀を除去しえないことが示唆された。

Table 3.2 BET Specific Surface Area and Total Volume of Fine Pores of Fly ash, Calcined Fly Ash and Additives

Sections	Fly Ash	Calcined Fly Ash	FeCl ₂	FeCl ₃	ZnO	ZnS	ZnCl ₂
B.E.T Specific Surface Area (m ² /g)	23.8	1.59	0.17*	0.23*	1.91	7.04	0.68*
					0.299**	1.34**	1.28**
Total Volume of Fine Pores (ml/g)	0.027	0.008	-	-	0.006	0.024	-
					0.003**	0.006**	0.004**

* : Uncertain values for their deliquescence.

** : Mixture of each compound and calcined fly ash

- : cannot measured for their deliquescence.

3.2.3.2 硫化亜鉛による水銀除去特性

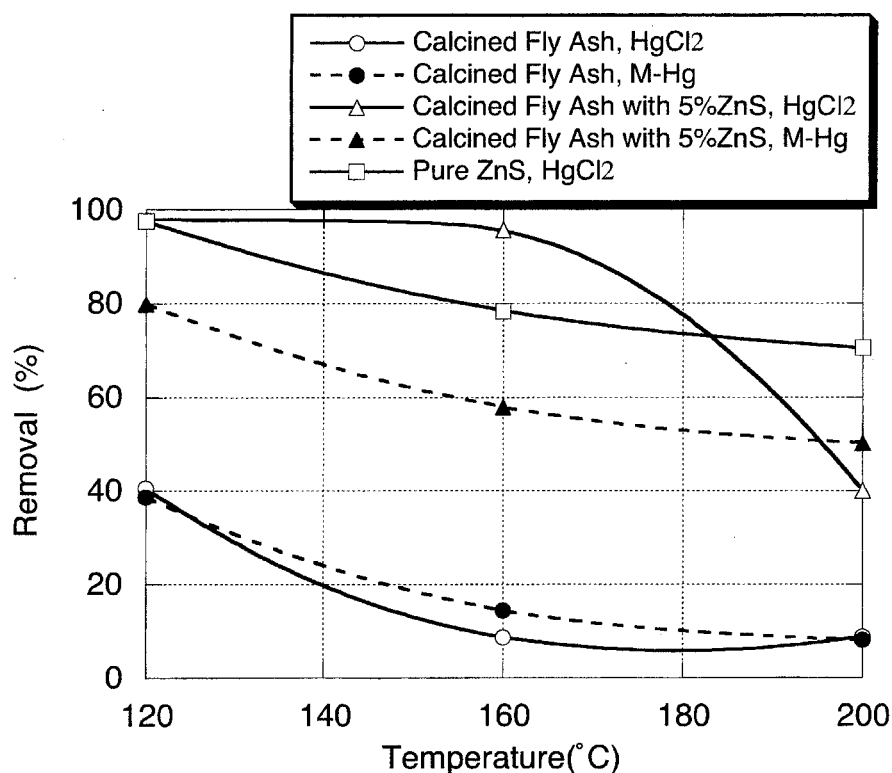
上記の添加物試験では硫化亜鉛添加による水銀除去率が最も高く、水銀除去に効果が期待されたため、以下では硫化亜鉛について、その水銀除去機構を解明するため詳細に実験を行った。

1) 温度、水銀形態、雰囲気による除去特性

温度と除去率の関係を Figure3.3 に示した。硫化亜鉛を焼成飛灰に5%混合した場合、水銀ガスの形態に関わらず低温の方が除去率は高くなった。金属水銀ガスと塩化第二水銀ガスでは除去率に顕著な差が現れた。塩化第二水銀ガスでは160℃までは95%以上の高除去率を保ったが、160℃と200℃で顕著な差が表れ、200℃の時は40%程度の除去率で金属水銀の場合よりも低かった。

フィルタ層内で吸着あるいは反応生成している水銀化合物の温度への依存性を明らかにするために昇温脱離実験を行った。Figure3.4 に水銀濃度の連続記録を示した。温度160℃、水分20%、層厚5mmで、硫化亜鉛を5%混合した焼成飛灰への塩化第二水銀ガス（空気雰囲気）通気実験を3時間行った後、温度を160℃から120℃へ下げた。出口の水銀濃度は100 μ g/Nm³ から25 μ g/Nm³ へ温度の低下とともに低下した。その後、160℃へ再び温度をあげると、出口水銀濃度は温度を低下させる前の値を延長させた値よりやや高めにもどった。次に、水銀ガスの供給を止め、入口、出口ともに濃度が下がる様子を見た後、温度を200℃まで上昇させた。出口水銀濃度は急激に大きくなり、5000 μ g/Nm³ を超えた。

200℃において放出された水銀量を連続分析計のチャートより概算すると、ほとんど反応生成してフィルタ層内に保持されていた水銀の量と匹敵した。金属水銀ガス（空気雰囲気）の場合も同様の温度に依存した現象を示した。この結果より、空気雰囲気



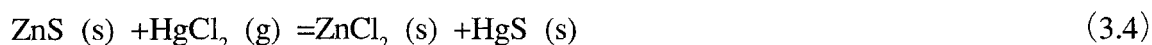
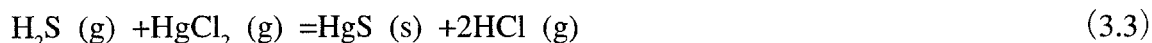
Experimental Conditions: Moisture 20%, HCl Conc. 1ppm at HgCl₂ & 0ppm at M-Hg, Thickness 5mm, Operating time 180min

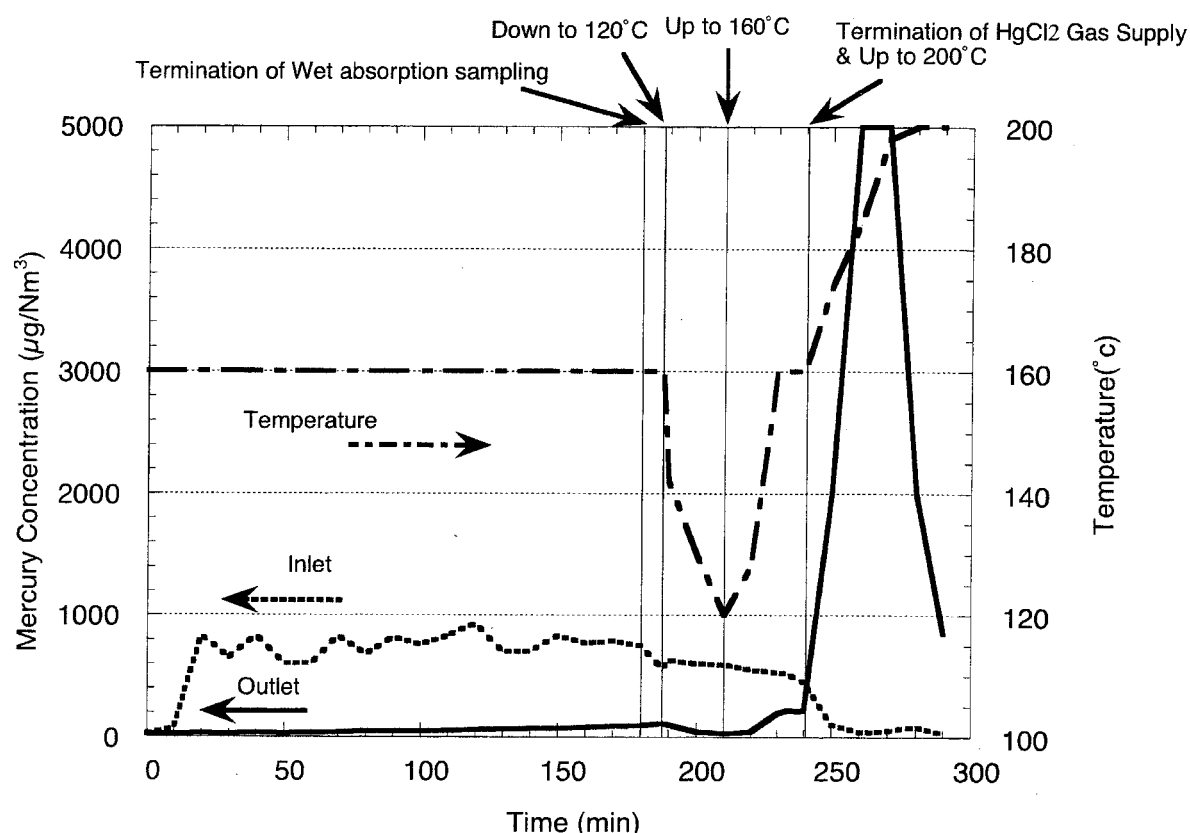
Figure3.3 Relationship between Experimental Temperature and Mercury Removal

の場合は粉粒体中で生成された水銀化合物は昇温することにより脱離することから、やや不安定な化合物であり、160～200℃の温度域に大きな転換点があることを示唆していた。

水銀ガスの形態により除去率に差があったが、温度160℃で金属水銀ガスに736ppmの塩化水素を混合させると、塩化第二水銀ガスの場合と同等の高除去率95%以上を示した。粉粒体中で塩化水素と金属水銀が反応し、塩化第二水銀となった後、硫化亜鉛と反応すると推察された。

硫化亜鉛の場合、水分による硫化水素の発生が水銀除去に寄与し、下記の式(3.2)、式(3.3)の反応が考えられたので、水分0%（塩化第二水銀溶液を注入気化させているため、厳密には0.34%の水分が含まれる）の実験を行ってみたが、水分20%の場合より除去率はやや高くなった。





Experimental Conditions: Mercury Species HgCl_2 , Moisture 20%, HCl Conc. 1ppm
Thickness 5mm, Filter Layer Calcined Fly Ash with 5% ZnS

Figure3.4 Temperature Programmed Mercury Adsorption and Desorption

この理由として3.4節の熱力学的検討にて述べているように、式(3.2)および式(3.3)の反応は起こらず、式(3.4)の気固反応が直接生じるので、水分は影響せず、逆に吸着反応サイトの一部を水分覆っている可能性があり、水分がない方が除去率が高くなったと考えられた。さらに、このことを確かめるために、同実験条件での硫化水素濃度をガスクロマトグラフにて測定すると、極微量(10ppb)であったが、その発生が確認された。

2) 焼成飛灰と硫化亜鉛の混合効果

硫化亜鉛による水銀除去特性を簡単にまとめると以下のようなになる。なお、塩化第二水銀と硫化亜鉛との反応生成物が黒色硫化水銀であることの同定については、3.3節で説明するが、便宜上、本項では反応生成物を黒色硫化水銀と呼ぶことにした。

- (1) 塩化第二水銀ガスが硫化亜鉛と接触すると黒色硫化水銀となる。
- (2) 焼成飛灰は、塩化第二水銀ガス、金属水銀ガスともにほとんど除去できない。
- (3) 塩化第二水銀ガスが焼成飛灰を通過すると約50%が非水溶性水銀へと変化する。

(4) 金属水銀ガスと硫化亜鉛を接触させてもほとんど反応しない。

(5) 焼成飛灰と硫化亜鉛を混合させることで金属水銀ガスの除去も60%程度は可能となる。

本項では、上記のまとめに示したように、焼成飛灰単独、硫化亜鉛単独ならば両者を混合した飛灰より水銀除去率が低かった。また、焼成飛灰に硫化亜鉛を5%添加した場合は、硫化亜鉛量が0.25gとなり、硫化亜鉛単独の場合（約7g）とは大きな差がある。水銀除去率は単純に硫化亜鉛量に比例するものではなく、焼成飛灰との混合が水銀の高効率除去を生じさせていた。

そこで、焼成飛灰と硫化亜鉛の混合効果を確認するために、両物質をろ紙により分離し、2段に重ねて塩化第二水銀ガスを通気した。ガスの流れに対して、硫化亜鉛（層厚2mm）を上層に焼成飛灰（層厚5mm）を下層に充填した場合（以下、硫化亜鉛/焼成飛灰と呼ぶ）の水銀除去率は77.9%であった。これに対して、焼成飛灰（層厚5mm）を上層に硫化亜鉛（層厚2mm）を下層に充填した場合（以下、焼成飛灰/硫化亜鉛と呼ぶ）は36.9%と低い除去率であった。また、硫化亜鉛のみで層厚2mmの場合の塩化第二水銀、金属水銀ガスの除去率はそれぞれ41.7%、4.9%であった。Table3.3に硫化亜鉛と焼成飛灰に関する実験結果をまとめた。

硫化亜鉛/焼成飛灰の場合、硫化亜鉛のみで層厚2mmの場合と比べ、除去率が30%以上（41.7%→77.9%）上昇していたのは、硫化亜鉛を塩化第二水銀ガスが通過する際に生成した黑色硫化水銀が、一部蒸気圧をもって硫化亜鉛層を通り抜け、下の焼成飛灰で保持されたことによると考えられた。焼成飛灰/硫化亜鉛の場合は、焼成飛灰を塩化第二水銀ガスが通過する際に、約50%ほどが非水溶性水銀に形態変化している分だけ除去率が低下し、上に焼成飛灰を充填しない場合に比べても除去率は低下した。金属水銀ガスの場合、硫化亜鉛では全く除去できないため、非水溶性水銀ガスの硫化亜鉛、焼成飛灰での除去率をゼロと仮定して、焼成飛灰による塩化第二水銀ガスの除去率、通過後の水銀ガスの形態変化を考慮して後段の硫化亜鉛層での除去率を単純に積算すると30%程度になった。焼成飛灰/硫化亜鉛の除去率36.9%との差は、非水溶性水銀中に金属水銀以外の形態の存在も示唆しているが、反応容器入口の塩化第二水銀ガスの濃度のばらつきなどを考慮すると、36.9%との差は実験誤差範囲内と考えられた。

これらの結果より、硫化亜鉛の量のみで単純に水銀除去能が決まるわけではなく、ほぼ不活性と考えられる焼成飛灰との混合効果が水銀除去に大きくはたらいっていることがわかった。これと同様の現象は前章に示したように活性炭と焼成飛灰との混合物においても確認されている^{34,35)}。ただし、200℃においては硫化亜鉛のみの方が混合物

Table 3.3 The Results of Mercury Removal Experiments Related on Calcined Fly Ash and Zinc Sulfide

No.	Filter Layer	Mercury Form	Temp. (°C)	Moisture (%)	HCl Conc. (ppm)	Thickness (mm)	Weight (g)	Continuous Mercury Analyzer(µg/Nm³)		Wet Absorption Method(µg/Nm³)					Removal Efficiency(%)		
								Inlet	Outlet	Inlet			Outlet		Continuous Mercury Analyzer	Wet Absorption Method	
										Water soluble	Water insoluble	Total Mercury	Water soluble	Water insoluble			Total Mercury
1	CFA *	HgCl2	120	20	1	5	4.93	514	335	538	9.16	547	190	139	329	34.8	39.9
2	CFA *	HgCl2	160	20	1	5	5.00	814	727	794	15.9	809	364	374	738	10.7	8.78
3	CFA *	HgCl2	200	20	1	5	5.00	629	629	618	29.9	648	210	390	600	0.00	7.41
4	CFA *	M-Hg	120	20	0	5	5.00	899	462	10.6	739	750	262	198	460	48.6	38.7
5	CFA *	M-Hg	160	20	0	5	5.00	968	827	10.8	955	966	5.37	821	827	14.6	14.4
6	CFA *	M-Hg	200	20	0	5	5.00	590	546	6.78	550	557	2.20	510	512	7.46	8.08
7	5%ZnS	HgCl2	120	20	1	5	5.00	563	17	496	5.71	502	3.46	7.38	11.1	97.0	97.8
8	5%ZnS	HgCl2	160	20	1	5	5.00	659	45	612	68.8	681	0.549	29.0	29.5	93.2	95.7
9	5%ZnS	HgCl2	200	20	1	5	5.00	783	421	708	7.11	715	8.90	419	428	46.2	40.1
10	5%ZnS	HgCl2	160	0	1	5	5.00	497	21	500	3.47	503	0.173	4.23	4.41	95.8	99.2
11	5%ZnS	M-Hg	120	20	0	5	5.37	825	152	106	720	826	6.53	159	166	81.6	79.9
12	5%ZnS	M-Hg	160	20	0	5	5.24	668	263	147	547	694	24.4	268	292	60.6	57.9
13	5%ZnS	M-Hg	200	20	0	5	5.19	620	250	200	445	646	5.65	252	257	59.7	50.2
14	5%ZnS	M-Hg	160	20	736	5	5.21	1120	0	214	776	990	1.72	11.2	12.9	100	98.7
15	100%ZnS	HgCl2	120	20	1	5	7.52	664	18	720	3.62	723	0.293	17.8	18.1	97.3	97.5
16	100%ZnS	HgCl2	160	20	1	5	7.33	876	199	860	5.99	866	2.99	184	187	77.3	78.4
17	100%ZnS	HgCl2	200	20	1	5	6.85	829	264	784	16.9	801	3.51	233	236	68.2	70.5
18	100%ZnS	HgCl2	160	20	1	2	1.70	677	384	633	6.31	640	1.30	372	373	43.3	41.7
19	100%ZnS	M-Hg	160	20	0	2	1.72	917	835	180	772	952	49.2	856	905	8.94	4.94
20	ZnS/CFA *	HgCl2	160	20	1	2/5	1.72/5	652	152	623	5.24	628	4.93	135	139	76.7	77.9
21	CFA */ZnS	HgCl2	160	20	1	5/2	5/1.72	617	392	572	8.17	580	1.45	364	366	36.5	36.9

よりも除去率が高かった。これは、温度の上昇により反応が活性化し、物理的吸着の影響が薄れることを反映しているといえ、除去の主たる機構が塩化第二水銀と硫化亜鉛との反応であることを示していると考えられた。

3.2.3.3 飛灰中での反応生成物の同定

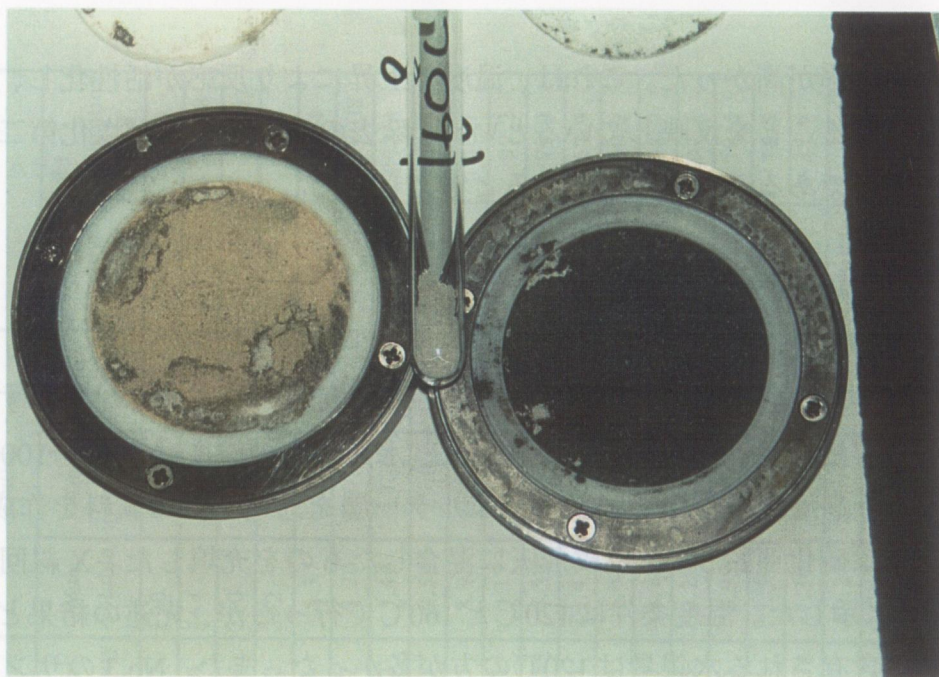
硫化亜鉛を焼成飛灰に混合した場合の反応生成物を同定するために、X線回折分析を行った。X線回折では、成分が結晶体として存在するものを対象とするため、対象成分の含有量が多いほどよい。それゆえ、水銀ガスの濃度は $5000 \sim 10000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度のかかなり高濃度のものを24時間フィルター層を通過させて試料を作成した。フィルター層には硫化亜鉛5%を焼成飛灰に混合したものを充填した。X線回折分析結果をTable3.4に示した。温度条件は 120°C と 160°C で行ったが、先述の結果どおり、フィルター層に含有される水銀量は 120°C の方が多かった。また、No.3のサンプルでは1620分後まで破過しなかったが、1620分後に生成された水銀化合物への塩化水素の影響を確認するため塩化水素を混合すると、出口でかなり大量の水銀がでたため、粉粒体中の水銀含有量が低下したものと思われた。

試料作成段階で注目されたのは、Figure 3.5に示すように温度にかかわらず実験後の粉粒体表面は白っぽいベージュ色から黒く変化していたことであった。この黒色に変色した表層部分を採取し、X線回折分析を行った。

水銀化合物は黒色表層部分と水銀を通す前のサンプルとのX線回折結果を比較して同定することとした。実験後はどのサンプルにおいても、 $2\theta = 26^\circ$ 付近と $43 \sim 44^\circ$ に黒色硫化水銀に由来するとみられる微弱な回折ピークが出現していた。No.2のサンプルをふるい分別 (100メッシュ) すると、 $149 \mu\text{m}$ 以下のサンプルの方がよりピークが明確になった。No.1のサンプルのスペクトルから水銀を通す前のサンプルのスペクトルを引き算処理した回折曲線を Figure3.6 に示した。引き算処理後の回折曲線には、はっきりと $2\theta = 43 \sim 44^\circ$ の黒色硫化水銀のピークが現れ、 $2\theta = 52^\circ$ のピークの存在

Table 3.4 The Results of X-ray Diffraction Analysis

Sample No.	Filter Layer	Mercury Form	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Filter Weight (g)	Operating Time (min)	Mercury Weight (mg/kg)	JCPDS Searching Result (Probable Substances)
1	Calcined fly ash with 5% ZnS	HgCl ₂	120	1.53	1440	9000	HgS(Black)
2	Calcined fly ash with 5% ZnS	HgCl ₂	160	1.35	840	3790 3580	HgS(Black) on the Surface Not identified in the Bulk
3	Calcined fly ash with 5% ZnS	HgCl ₂	160	1.42	1620	300	HgS(Black)



The Left One : Sample 1, The Right One: Sample 2
 The Center One (in the test tube): Filtering layer before the Experiment
 Figure3.5 The Change of Filtering Layer after the Experiment

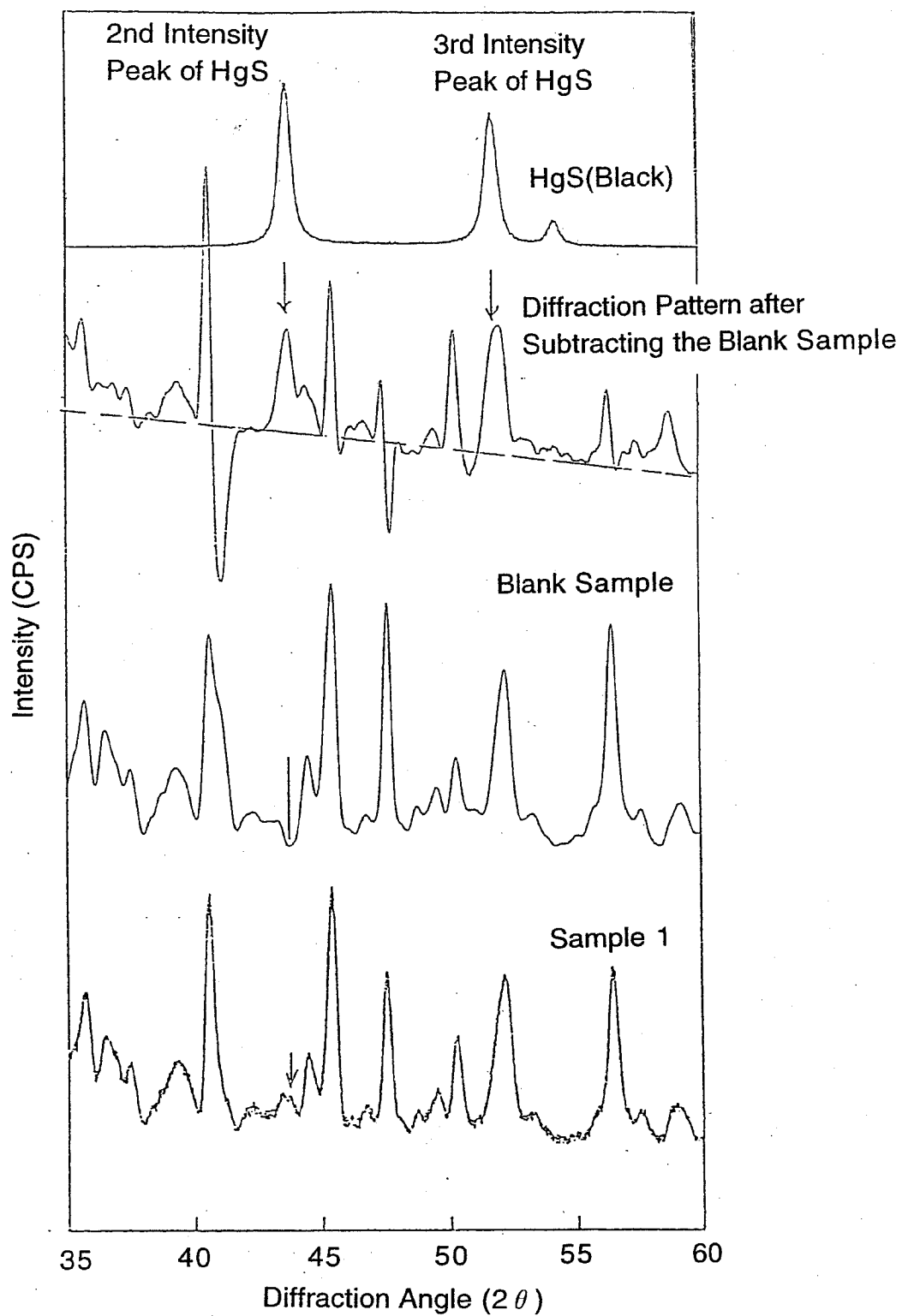
も形状から確認された。したがって、硫化亜鉛5%を混合した焼成飛灰中では黒色硫化水銀が生成していることが確認された。

黒色硫化水銀の昇華点は446℃で赤色硫化水銀の583.5℃よりも低い³⁶⁾、排ガス処理設備の温度域(120～300℃)では、他の水銀種と比べると黒色硫化水銀は酸化水銀とならんで安定な物質であるといえる。また、水溶解性も非常に低いことから、飛灰中での存在形態としては最も望ましいといえる。

3.2.3.4 熱力学的検討

3.2.1項の昇温脱離試験による水銀除去の温度依存性からは物理的吸着の影響が大きいことも考えられたが、X線回折結果からは硫化亜鉛と焼成飛灰の混合物と塩化第二水銀が反応して、黒色硫化水銀が生成していることから、化学吸着が支配的な除去機構であるといえた。このことを検証するために、想定している除去反応が熱力学的にどのような温度依存性を示すのかを確認しておく必要がある。そこで、熱力学データベースソフトMALT2(日本熱測定学会)より、これまで挙げた式(3.2)～式(3.4)および以下に示す式(3.5)～式(3.7)の平衡計算を行い、各反応がどちらに進行するかを検討した。硫化水銀に関するデータについては黒色硫化水銀のデータを用いた。以下本節では、反応式と対応しやすくするため、化学式で物質を表記した。

まず、式(3.2)の ZnS より H_2S が生成する反応についてはギプスの自由エネルギー



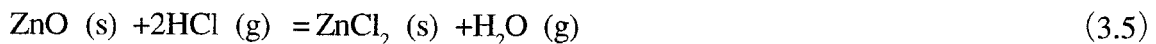
Analytical Condition

X Ray: Cu $K\alpha_1$, Voltage: 50kV, Current: 200mA, Scan Speed: $2\theta=4.000^\circ/\text{min}$

Scan Step: 0.020° , Scan Range: $5.000\sim90.000^\circ$

Figure3.6 The Diffraction Pattern after Subtracting the Sample Blank

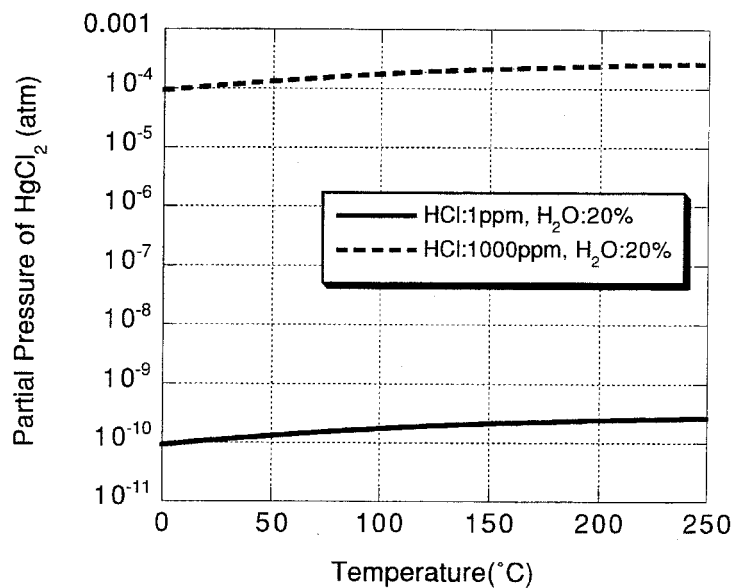
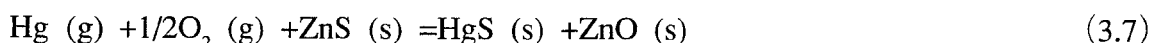
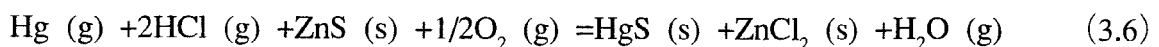
(ΔG_0) は正の値となり、反応自体は自発的には進まないこととなった。この反応式において、 H_2O を 0.2atm (20%) とし、温度 160℃ とすると、 H_2S の分圧は最大でも約 10^{-9} atm 程度しか平衡状態で存在しないと考えられた。次に、生成した H_2S が $HgCl_2$ と反応して HgS を生成する反応式 (3.3) は ΔG_0 は負の値となり、この条件では自発的に進行すると考えられたが、式 (3.2)、式 (3.3) の総括反応での ΔG_0 は正の値となった。この式に次の式 (3.5) を考慮すると、総括反応として式 (3.4) が残る。



式 (3.4) は $HgCl_2$ と ZnS との気固反応であるが、実験温度域では ΔG は負の値となり自発的に反応は進行する。このことから、直接的に式 (3.4) の気固反応が生じることにより、 $HgCl_2$ は除去されるのが主な機構であると考えられた。

式 (3.3) のような反応の系で HCl がどのような影響を及ぼすか平衡定数を分圧に直すことにより簡単に検討した。 HCl の分圧を 10^{-6} atm (1ppm) と 10^{-3} atm (1000ppm) の場合を想定した。 H_2S は式 (3.2) から H_2O が 0.2atm (20%) の時に求めた値を使用した。その結果を Figure3.7 に示した。温度の上昇とともに緩やかに $HgCl_2$ の平衡分圧は増加した。温度の影響は小さいが、 HCl の分圧には敏感であることがわかった。実験での $HgCl_2$ の分圧約 10^{-7} atm では HCl が 10^{-3} atm の場合は反応が $HgCl_2$ が増加する方向へ進行するが、 HCl が 10^{-6} atm の場合は $HgCl_2$ が減少する方向へ進むことが分かる。この現象は X 線回折用の試料作成実験で見られたような HCl が生成物 (HgS) に対しては不安定な要素となりうることをよく表していた。

次に Hg の場合について HCl が共存する場合としない場合の反応をそれぞれ式 (3.6)、式 (3.7) と想定した。



The partial pressure of H_2S is calculated from the following reaction.
 $ZnS(s) + H_2O(g) = H_2S(g) + ZnO(s)$

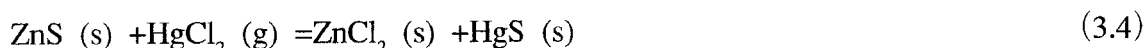
Figure3.7 Relationship between Temperature and Partial Pressure of $HgCl_2$ at the Reaction: $HgCl_2(g) + H_2S(g) = HgS(s) + 2HCl(g)$

いずれの式においても ΔG_0 は負の値となり自発的に反応は進行することから、Hgは式(3.6)、式(3.7)を主反応式として除去されていると考えられた。

3.2.4 まとめ

本節では、飛灰中の構成物質の中で比較的含有量が高い鉄化合物および亜鉛化合物について、焼成飛灰に5%混合することによりどの物質が水銀除去に効果があるかを調べた。その結果、硫化亜鉛の効果が最も大きく、温度160℃、層厚5mm、空気雰囲気では塩化第二水銀ガスの3時間平均除去率は95.7%であった。

さらに、この硫化亜鉛による水銀除去機構を明らかにするために、その温度、水銀種、雰囲気条件などを変化させて実験を行った。その結果、硫化亜鉛を5%混合した焼成飛灰では、温度が低くなるほど除去率は高くなった。硫化亜鉛のみをフィルター層に充填し、塩化第二水銀ガスを通気させた場合と比べて、160℃付近では硫化亜鉛と焼成飛灰とを混合することにより水銀除去率は向上した。このことより、水銀の除去量は単純に硫化亜鉛の量のみで決まるわけではなく、焼成飛灰との混合効果が非常に大きいことが示された。この混合効果により、塩化第二水銀と硫化亜鉛との反応生成物が保持されやすいため、除去率が向上したと考えられた。焼成飛灰のBET比表面積からはあまり物理的な吸着効果が期待できないことから、この効果には、化学的な関与がある可能性があった。塩化第二水銀の硫化亜鉛による除去機構は次式の気固反応式であることが推測され、実験および熱力学検討により裏付けられた。生成した硫化水銀は、黒色の硫化水銀であることがX線回折分析により同定された。



本節では、飛灰中の含有量を考慮して亜鉛化合物のうちの硫化亜鉛に着目して水銀除去効果および除去機構について詳細に実験を進めた。本来ならば、ごみ中に含まれる硫黄分は焼却工程により酸化され、硫酸塩となるのが前提であるため、飛灰中の硫黄分の分別定量を行い、飛灰に硫酸塩ではない硫黄による水銀除去のポテンシャルがどの程度あるかを調べる必要がある。

3.3 他の硫化物との反応性に関する検討

3.3.1 概説

燃焼排ガスから水銀を除去するために現在のところ実用化されている有効な技術としては、活性炭噴霧および活性炭吸着塔を用いることがあるが、除去の基本メカニズムは物理的吸着によるもので、吸着後の水銀の安定性は高いものではない。水銀化合

物の中でもっとも安定的な化合物は硫化水銀であることから、水銀を除去する際には、最終的な産物として硫化水銀として取り出すことが望ましい。このことから、水銀を硫黄と反応させてさらに安定的に活性炭に吸着させることを目指した、硫黄を担持させた活性炭を用いた研究が数多くなされている¹¹⁻¹⁶⁾。また、バグフィルタの水銀除去添加剤として Na_2S が実機で使用された実績もあるが⁷⁻¹⁰⁾、活性炭を用いない実験室ベースでの水銀と硫化物との反応に関しては知見が少なく³⁷⁻³⁹⁾、詳細な研究がなされていないのが現状である。前節で焼成した都市ごみ焼却飛灰に硫化物を5%混合させた場合、非常に高除去率が得られ、硫化物に水銀除去能があることを確認した。しかし、硫化物種による水銀除去能の違いについては検討しておらず、化合物の違いによりその反応性は変化する可能性がある。さらに、硫化亜鉛による塩化第二水銀の除去機構を明らかにすることを重点に行ったため、焼成飛灰中の硫化亜鉛量による除去率の変化などについては明らかにしておらず、焼成飛灰との混合効果についてはどのような物質が関与しているかについても明確ではないことから、さらなる研究が必要である。したがって、本研究では、燃焼排ガス中の水銀を硫化物との反応を利用してバグフィルタで除去することを目的に、基礎的な実験および除去機構の解明を行った。

3.3.2 実験方法

実験装置は前節までと同じである。本実験における実験条件を Table 3.5 に示した。水銀の形態はこれまでの知見から塩化第二水銀は金属水銀に比べて除去しやすいことから、金属水銀ガスを中心に実験を行い、補足的に塩化第二水銀についても一部比較実験を行った。水銀濃度は $500 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ の範囲とした。雰囲気ガスについては温度 160°C 、水分 20%、空

気雰囲気を中心とした。塩化水素は非常に重要なファクターであるが、前節同様本実験ではこの塩化水素がないような状況でも水銀を除去できることを想定したため、実験では使用しなかった。フィルター部については、硫化物の種類による除去特性を見るために 12 種の

Table 3.5 The Basic Experimental Conditions

Mercury Forms and Concentrations	Metallic Hg, HgCl_2 :500-1000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Carrier Gas	Air, Nitrogen
Temperature	120, 160, 200°C
Moisture	0, 20%
Measuring Period	120 min
Filtration Velocity	1.0 m/min
Filter Material	Glass Fiber Filter
Thickness of Filtering Layer	5 mm
Filtering Layer (Metal Sulfide)	Sb_2S_3 , BaS, CaS, CdS, CuS, PbS, MoS_2 , NiS, PdS, Ag_2S , WS_2 , ZnS

物質について行った。 Na_2S は実規模での実験に実績があるが、実験室ベースの実験では潮解性が著しいため使用しなかった。ろ紙のみによる水銀除去はほとんどないことは予備的に確認した。また、測定時間を2時間と設定した。

3.3.3 実験結果および考察

3.3.3.1 硫化物の種類と除去率の関係

まず、全ての硫化物の除去傾向を掴むために一条件（温度 160°C 、水分 20%、空気雰囲気）に設定して実験を行った。その結果を Figure 3.8 に示した。この実験結果より硫化物によって除去率が大きく異なり、除去率 80% 以上の硫化鉛 (PbS)、硫化カドミウム (CdS)、硫化銅 (CuS)、硫化アンチモン (Sb_2S_3)、硫化タングステン (WS_2)、硫化モリブデン (MoS_2)、硫化パラジウム (PdS) と除去率 20% 以下の硫化亜鉛 (ZnS)、硫化銀 (Ag_2S)、硫化バリウム (BaS)、硫化カルシウム (CaS)、硫化ニッケル (NiS) に大きく二分化されることがわかった。特に、 CdS 、 CuS 、 PdS は 120 分経過後でも出口濃度が $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であったため、非常に有効な物質であるといえる。

HgCl_2 ガスは金属水銀ガスと比べると高除去率を示したものはほとんど変わらないが、低除去率であった BaS および ZnS については飛躍的に除去率が向上した。ただし、 Ag_2S はほとんど変化がなかった。

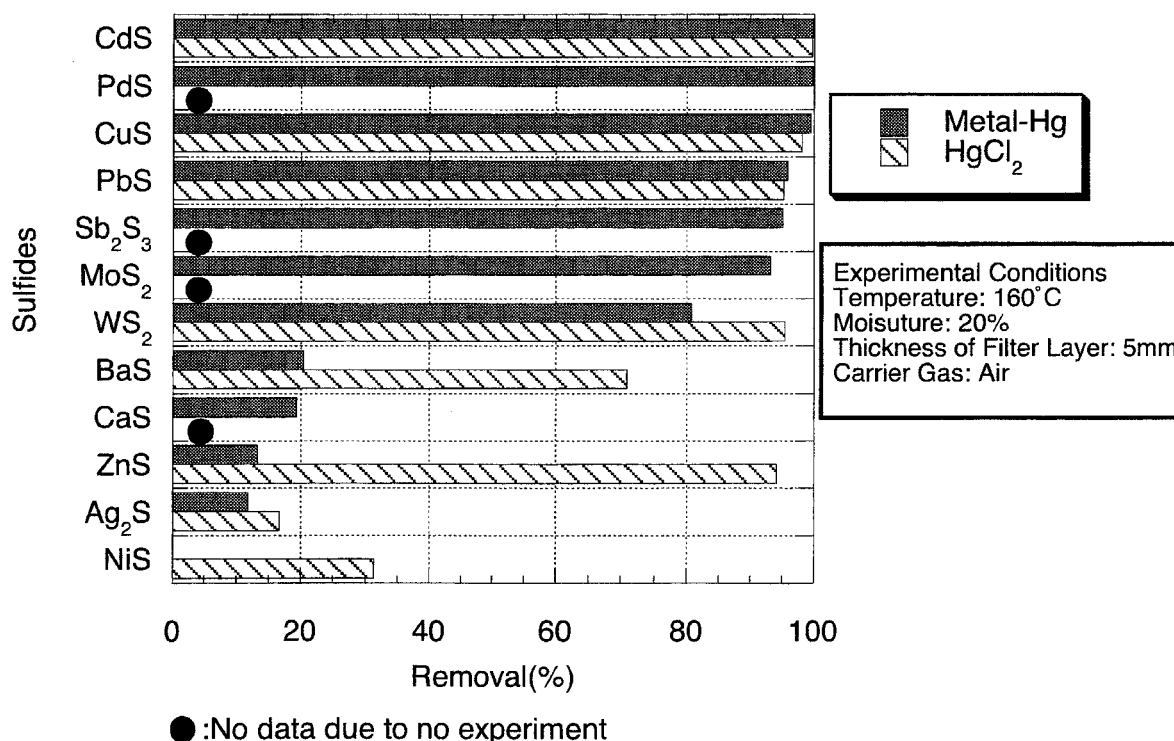


Figure 3.8 The Effect of Oxygen and Moisture on Metallic Mercury Removal by Sulfides

なお、この金属水銀の実験で Sb_2S_3 、 CaS 、 MoS_2 を用いた際に、出口側のサンプリグラインに黄色の物質が析出しているのが観察された。 Sb_2S_3 を用いた実験ではわずかに硫化水素臭がしたことから一旦硫化水素を遊離したのち、その硫化水素が酸化されてサンプリグラインに硫黄が析出したと考えられた。 MoS_2 は実験後金属光沢が見られたことから、 160°C 程度の湿潤雰囲気では分解が起こりやすいことが示唆された。また、硫黄自体の融点は 112.8°C と低いため⁴⁰⁾、金属と硫黄とが分離した後、硫黄のみが後段に移行し、凝縮したものと考えられた。このような実験上の理由から、一部の実験は MoS_2 、 Sb_2S_3 、 NiS 、 CaS 、 PdS については行わなかった。

さらにこの実験では、温度と除去率の関係を見るために温度を変化させた。その方法は、まず 160°C で120分間のサンプリグを行い、湿式吸収は終了した。その後、温度を 120°C に下げ、出口側の水銀の濃度変化を連続分析計で測定した。さらに 120°C から順次 160°C 、 200°C と昇温させ同様に連続分析計にて観察した。その結果、大半の硫化物では温度が低い方が除去率が高かったのに対し、金属水銀ガスの場合の ZnS のみが温度が高い方が除去率が高いことがわかった。 ZnS は、 200°C まで昇温させる過程で、出口の水銀濃度が一旦下がったため、この条件での最適な除去温度は 180°C 付近であることがわかった。さらに、 PbS と ZnS について 120°C と 200°C での実験を行い、結果をFigure3.9に示した。 PbS は温度が 160°C と 200°C では除去率が大きく異なり、 200°C では40%程度以下となった。また、塩化第二水銀と金属水銀ガスとでは、ほぼ同じ除去率を示した。 ZnS は、先述したように水銀種によって全く異なる挙動を示した。また、塩化第二水銀ガスの場合は 200°C での除去率の低下が緩やかであり、 PbS よりも30%程度高くなった。このことから、硫化物の種類により温度の影響が様々であり、注意を要する。

3.3.3.2 雰囲気ガスの影響

水銀除去に、酸素や水分がどのような影響を与えているかを評価した。酸素を共存させない条件に

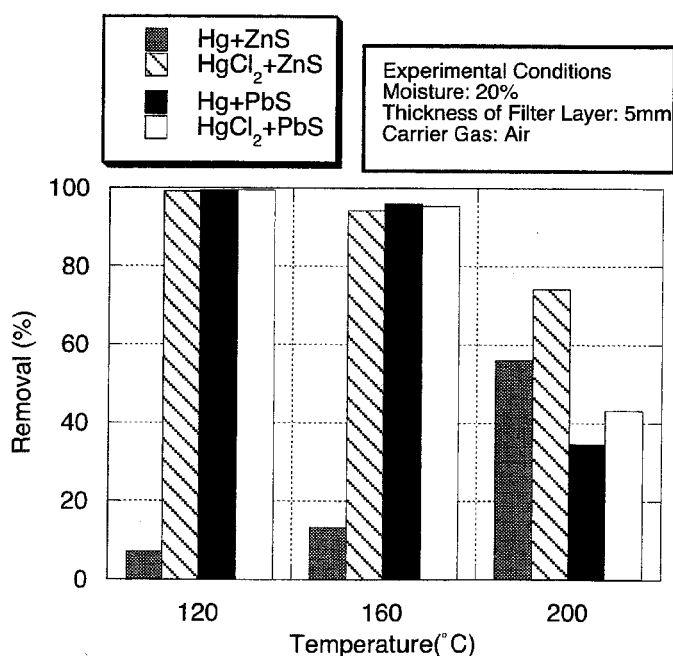


Figure3.9 Relationship between Mercury Removal and Temperature in the Case of ZnS and PbS

については、実験室中の空気をエアーポンプで送り込むかわりに、窒素をガスボンベから送り込んだ。水分を共存させない条件では、水分調整部をバイパスさせた。しかし、金属水銀ガスの発生方法が水銀水溶液の還元気化であり、発生させた水銀を含むガスは電子クーラーで水分を除去しているが、電子クーラーの冷却温度（4℃程度）から推測すると、最大0.8%程度の水分が含まれることとなった。

硫化物を高除去率と低除去率のものに分けて、水分率と除去率の関係を表したものが、Table3.6である。酸素の影響であるが、水分0%でのZnSの除去率は酸素存在下の方が窒素気流中より、30%程度除去率が高かった。しかし、他の硫化物に関しては酸素の有無が除去率に与える影響ははっきりとわからなかった。次に水分の影響であるが、高除去率のものは水分の影響はわからないが、低除去率のものは水分のない方が除去率がやや高くなる傾向があった。ただし、これについてもZnSを除いては小幅な差であり、有意な差とはいえない。この実験結果からはガス中の酸素および水分の影響は、温度に比べると水銀と硫化物の反応に大きな影響を及ぼす因子でないことがわかった。

3.3.3.3 溶解度による水銀と硫化物の反応の整理

硫化物の種類による除去特性から、その除去率が何か既存の物理化学特性を用いて整理できるかどうかを試みた。考えられるものには、Schürman系列および水に対する溶解度があげられた⁴¹⁾。Schürman系列とは、Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, As, Th, Mnという系列において、左に位置する元素ほど硫黄との親和力が強く、右に位置する元素の硫化物と置換反応を生じて硫化物になりやすいというものである。

つまり、PdSとは置換反応は起こらないことになる。しかしこのSchürman系列と除去率の関係は、PdSでも除去されていること、Ag₂S、NiSの除去率が低いことなど、この系列で整理することはできなかった。一方、水に対する溶解度によって整理を試みたものをFigure3.10に示した⁴⁰⁾。Ag₂SがHgSより溶解度が小さいため、Schürman

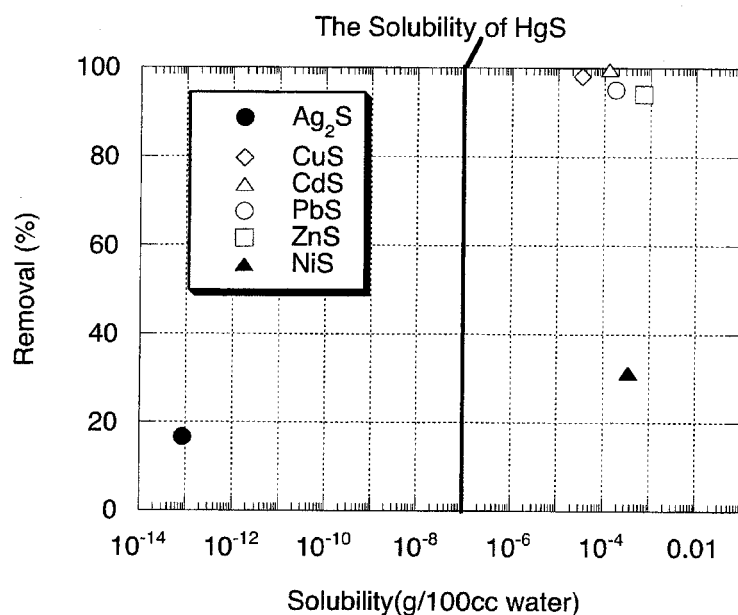
Table 3.6 The Effect of Oxygen and Moisture on Metallic Mercury Removal by Sulfides

Temp. (°C)	Carrier Gas	Moisture (%)	BaS (%)	CdS (%)	CuS (%)	PbS (%)	PdS (%)	Ag ₂ S (%)	WS ₂ (%)	ZnS (%)
160	N ₂	0	34.4	99.9	98.6	84.1	99.7	20.5	66.5	9.4
160	N ₂	20	17.2	99.8	99.6	96.6	99.0	16.1	91.8	5.3
160	Air	0	21.7	99.8	99.6	92.1	99.3	16.3	88.7	49.5
160	Air	20	20.4	99.8	99.4	95.9	99.8	11.8	80.8	13.3

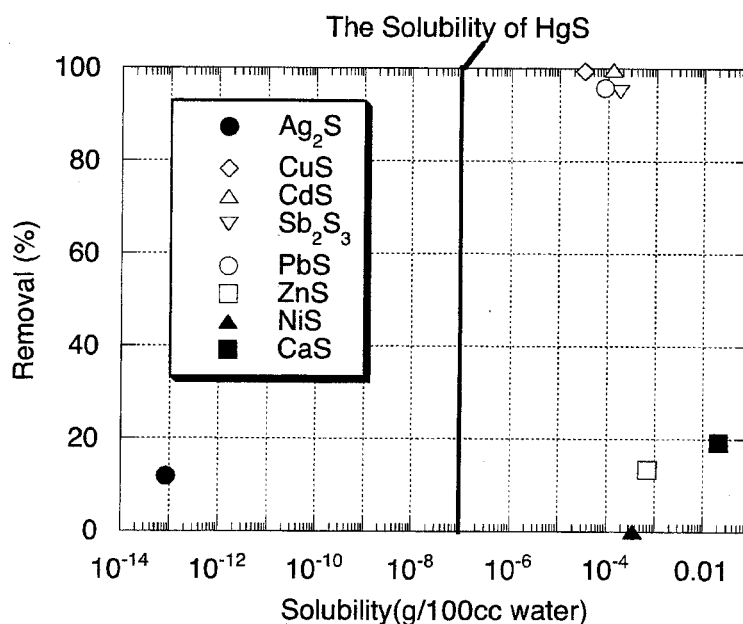
系列よりは説明がしやすいが、金属水銀との反応ではZnS、NiS、CaSについては傾向がずれており、溶解度を用いても完全に整理するにはいたらなかった。塩化第二水銀との反応では、NiSのみが例外であるとすれば、溶解度の大きいものは溶解度の小さい重金属硫化物と置換する傾向は示すことができた。また、溶解度が大きくても、CaSやBaSの除去率は他の金属に比べてひくいことから、アルカリ土類金属の硫化物と水銀の反応は置換反応とは別の反応が関与していると考えられる。

3.3.3.4 水銀の存在形態

次に、水銀が硫化物中でどのような形態で捕集されているか調べるためにX線分析を行った。硫化物は除去率の高かったPbSとCuS、さらに色の変化を観察しやすいCdSとZnSの4種類を用いた。水銀については金属水銀に加えて塩化第二水銀の形態についても行い、硫化物中での水銀の存在割合を高めるためにこれまでの実験よりも約20倍程度高い濃度（約10000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ）の水銀ガスを24時間にわたって通しつづけた。水銀の捕集形態の同定には、X線光電子分光分析（アルバックファイ社製 ESCA5600）とX線回折分析（理学電機製 RAD-rB (X)）を使用した。



Experimental conditions
Mercury Species: HgCl₂, Temperature: 160°C
Moisture: 20%, Carrier Gas: Air



Experimental Condition
Mercury Species: Metallic Hg, Temperature: 160°C
Moisture: 20%, Carrier Gas: Air

Figure 3.10 Relationship between Mercury Removal and Solubility of Each Sulfide into Water

実験後、金属水銀を通した硫化物には目立った変化は見られなかったが、塩化第二水銀を通した ZnS と CdS の表面は黒く変化していた。CuS と PbS はそれ自体がほぼ黒色をしているため分からなかったが、同様の変化をしていると思われた。

X線光電子分光分析では、塩化第二水銀を通した試料では水銀が検出されたものの、金属水銀を通した試料では CdS、CuS 中に微量の水銀が検出されたほかは検出することはできなかった。測定結果を Table 3.7 に、表面における各元素の原子個数比を Table 3.8 に示した。水銀の $\text{Hg}4f_{7/2}$ のピークは実験終了後のどの硫化物においても、すべて 100.8eV 付近に現れた。化学シフトの同定には、 $\text{C}1s=284.6\text{eV}$ で補正した標準物質の測定値と文献値を使用した⁴²⁾。ただし、粉末の採取の仕方や粉末試料に対する ESCA の定量性についてはやや問題点があることから、検出量は変化するものと思われる。

Table 3.7 より酸化水銀と硫化水銀がともに 100.8eV にピークをもっており、各原子個数比からも充分推測されるものであった。しかしながら実験後の硫化物の表面が黒く変化していたことを考慮すると、酸化水銀ではなく、黒色硫化水銀が生成していると推測された。塩化第二水銀ガスを通した CuS、水銀ガスを通した CdS および CuS で

Table 3.7 The Binding Energy of $\text{Hg}4f_{7/2}$ for Mercury Compounds Using XPS

Sample	Measurment	Reference
HgCl ₂ +CdS	100.8	
HgCl ₂ +CuS	100.8	
HgCl ₂ +PbS	100.8	
HgCl ₂ +ZnS	100.8	
Hg	×	99.9
HgO	100.7	100.8
Hg ₂ Cl ₂	101.4	100.8
HgCl ₂	×	101.4
HgS	100.8	100.8
Hg ₂ SO ₄	-	101.0
HgSO ₄	102.0	-

Table 3.8 Atomic Percentage on Each Sample Surface

Sample	Main Component*	Hg	Cl	Me	S	C	O	Hg/Me	Hg/Cl	Me/S
HgCl ₂ +ZnS	ZnS	2.3	2.4	7.5	12.4	62	13	0.3	0.9	0.6
Hg+ZnS	ZnS	0.0	0.0	14.1	17.2	54	14	-	-	0.8
HgCl ₂ +PbS	PbS, PbSO ₄	1.8	2.8	9.0	8.1	48	31	0.2	0.6	1.1
Hg+PbS	PbS, PbSO ₄	0.0	0.0	10.5	15.3	35	40	-	-	0.7
HgCl ₂ +CdS	CdS	3.4	4.9	21.9	20.2	37	12	0.16	0.7	1.1
Hg+CdS	CdS	0.2	0.0	28.7	22.8	33	15	0.01	-	1.3
HgCl ₂ +CuS	CuS, CuSO ₄ ·3H ₂ O	0.2	0.6	10.7	8.0	38	40	0.02	0.3	1.3
Hg+CuS	CuS, CuSO ₄ ·3H ₂ O	0.2	0.0	14.5	12.8	24	48	0.01	-	1.1

*They were detected by X-ray Diffraction analysis after experiments.

はピークがやや高エネルギー側に広がっていたことから硫化水銀の他に HgSO_4 や Hg_2SO_4 の存在の可能性も考えられた。

各金属に対する水銀の原子個数比から、 HgCl_2 ガスを通過させた場合、 PbS 、 ZnS の表面では各金属に対して 20～30% もの水銀が検出され、バルクに対してかなり表面に濃集していることが示された。次に、 Hg/Cl の比をみると、0.3～0.9 に分布しているが、 Hg_2Cl_2 の存在は、標準物質の測定結果から結合エネルギーが 0.6eV も異なることから、その存在は否定された。さらに、水銀が HgCl_2 のまま試料表面に単に物理吸着していることはありえない。なぜなら、 HgCl_2 は常温で固体であるが、その昇華性ゆえ、XPS の高真空では揮発してしまい、標準物質の測定は不可能であったからである。ゆえに、サンプル中に存在する Cl は各金属と結合しているものと考えられた。

また、X線回折分析では実験に用いた PbS には不純物として硫酸鉛が含まれており、 CuS は実験後硫酸銅が生成していることも分かったが、いずれの試料からも水銀を検出することはできなかった。これは、最表面を X線光電子分光分析に使用したことと、X線回折分析がバルクまで分析することから検出限界以下になったものと考えられた。

3.3.3.5 硫化水銀の挙動

実験後の試料の外観および ESCA 分析結果より、硫化物と水銀との反応により生成するのは黒色硫化水銀が支配的であることがわかった。生成した黒色硫化水銀が、排ガス処理温度範囲でどのような挙動を示すかどうかを見極めるために、硫化水銀 1g をガラス繊維ろ紙上に置き、加熱実験を行った。Figure 3.11 は黒色硫化水銀の加熱時の連続記録であるが、80℃ くらいから蒸気圧をもち始め、130℃ で約 $400 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ の濃度を示した。ガス中の水分率を 20% から 0% へ下げると水銀濃度は $300 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ 程度に低下した。水分の供給を再開すると元の $400 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ にまで戻り、硫化水銀からの水銀の放出は水分によって促進されることが分かった。160℃ まで温度を上げると $5000 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ を超える水銀濃度を生じた。また赤色硫化水銀の加熱実験でも 160℃ で $300 \sim 400 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ 、196℃ で $5150 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ の水銀を発生した。黒色硫化水銀に比べると安定であったが、いずれにせよ温度の上昇に伴って、多量の水銀を放出することがわかった。また、温度 160℃ で塩化水素 1000ppm を混合すると $6500 \mu \text{g}/\text{Nm}^3$ 以上の水銀が発生した。発生している水銀がどのような形態か、1 段目を蒸留水、2 段目を過マンガン酸カリウム溶液とすると塩化水素混合時は 96.7% が水溶性水銀であり、塩化水素を混合しなかった場合の 0.94% と大きく異なった。この結果より、塩化水素を混合させることで硫化水銀から発生する水銀は水溶性水銀に変化すると考えられた。

硫化水銀を加熱すると蒸気圧を持つことがわかったが、発生する水銀はどのような

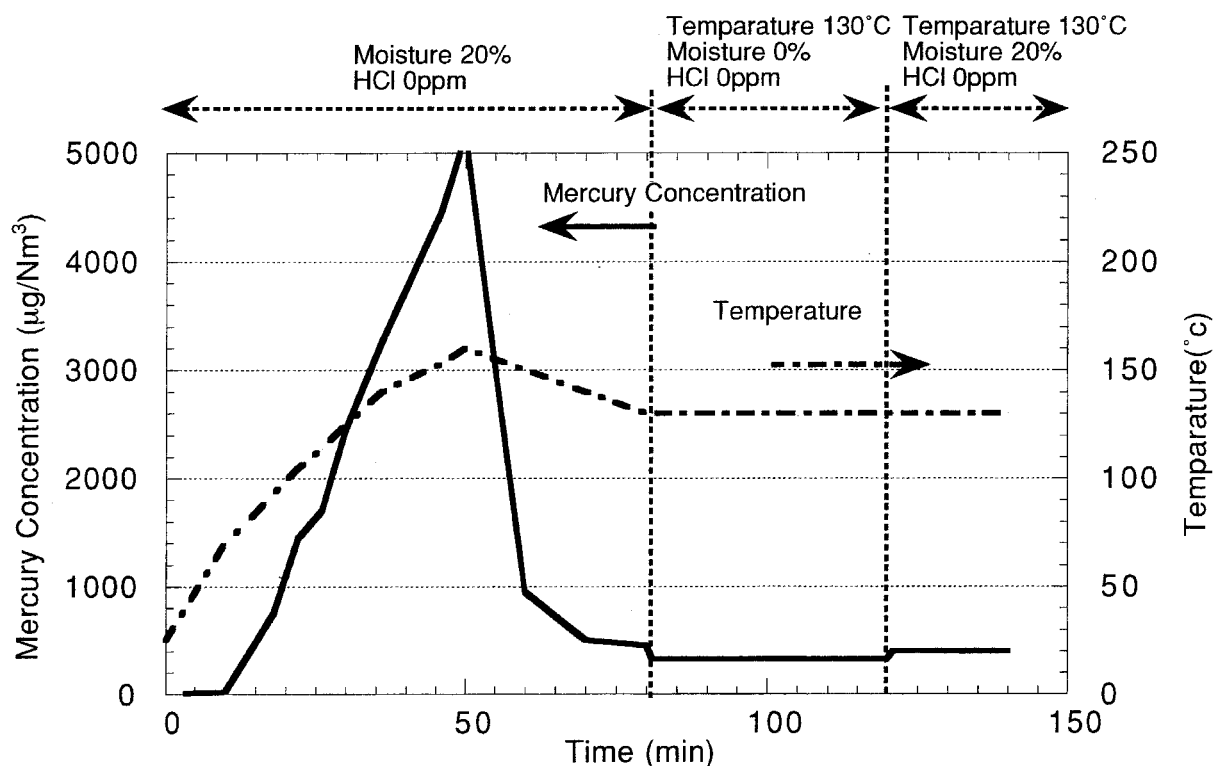


Figure3.11 Continuous Monitoring Results of the Temperature Dependence of Black HgS

形態のものなのかは興味深い。連続分析計でも、湿式吸収法とほぼ同じ濃度で水銀が測定できていた。連続分析計の原理は、直接水銀ガスを硫酸酸性の塩化第一スズ溶液と混合して還元し、水銀蒸気を原子吸光のセルに導いている⁴³⁾。そこで、硫化水銀が還元され得るかどうか基礎的な実験を行った。方法としては、赤色硫化水銀を Na_2S 溶液に溶かし、 1mg-Hg/L の水銀溶液を作った。次の3つの方法

- (1) 加熱気化金アマルガム法
- (2) 硫酸酸性の塩化第一スズ溶液による還元気化法
- (3) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液に溶かした後、硫酸酸性の塩化第一スズ溶液で還元気化法

で行った。結果を Table3.9 に示した。(1) と (3) の方法では、塩化第二水銀溶液と硫化水銀溶液では差がなかったが、(2) の硫酸酸性の塩化第一スズ溶液による還元だけでは、硫化水銀中の水銀は全く還元されず、ブランクと同レベルであった。また HgS から Hg への還元反応を金属のイオン化の観点から標準単極電位で考えると、以下の2式が想定される⁴⁴⁾。



Table 3.9 The Results of Measuring Mercury Sulfide

Measuring Method	Solution*	Recovery Ratio (%)	Solution*	Recovery Ratio (%)
Gold Amalgamation Method with Heating Decompositon	HgS	101.1	HgCl ₂	99.9
Reductive Vaporization Method with SnCl ₂ in the Acidity of Sulfuric Acid	HgS	0.14	HgCl ₂	100.2
Reductive Vaporization Method with SnCl ₂ in the Acidity of Sulfuric Acid after Pretreatment with Potassium Permanganate	HgS	95.9	HgCl ₂	100.3

* : The mercury concentration in the solution was 1mg-Hg/L.

式 (3.8) では起電力が -0.87V と大きくマイナスとなり進まないことを示している。また、式 (3.9) は起電力がわずかにプラスとなり、反応は右辺へ進むことになるが、実際はかなりスズ溶液は硫酸酸性が強いため、おそらく、ほとんど右辺への進行は妨げられたと考えられた。連続分析計は (2) の方法を用いているため、硫化水銀は測定できない。つまり、硫化水銀より発生する水銀は硫化水銀の形態ではなく、金属水銀などの可能性が高いことがわかった。

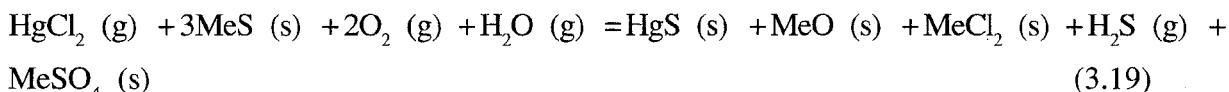
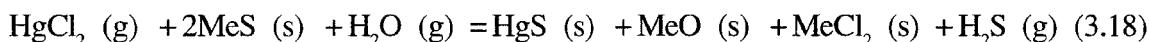
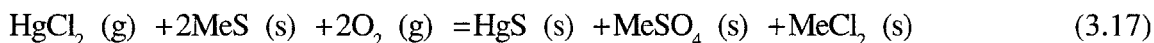
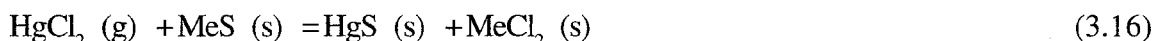
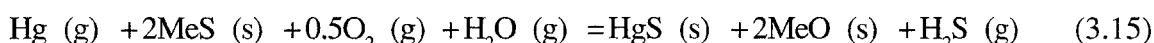
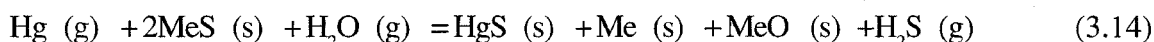
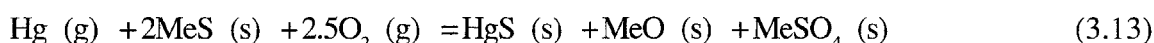
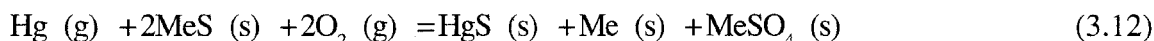
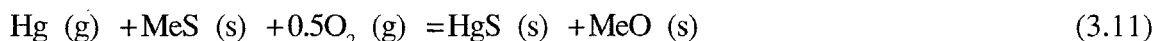
次に黒色硫化水銀の熱重量・示差熱分析を行った。窒素気流中では 300～400℃ で吸熱反応を起こしており、硫化水銀が水銀と硫黄に分解していることがわかった。空気中では同じ温度で発熱反応を起こしていた。この結果より空気中では硫化水銀は分解した後、酸化されていることが分かった。この発熱現象は、おそらく遊離した硫黄と酸素が結合して二酸化硫黄になったことによると考えられる。分解後の金属水銀と酸素との結合反応による発熱も考えられるが、酸化水銀は 400℃ 以上では酸素と金属水銀に再度分解するため、これは二酸化硫黄の生成熱と考えられた。

以上の結果から、他の水銀化合物に比べると明らかに熱的に安定である硫化水銀の主たる分解温度は 300℃ 以上であるといえるが、排ガス処理温度域でもかなりの水銀を放出することがわかり、硫化水銀を生成させた後は早期にさらに温度の低い状態に持っていくことが必要とされる。

3.3.3.6 熱力学的検討

これまでの実験結果および X 線分析結果より、考えられる反応を以下に列挙した。また、硫酸水銀 (I、II) が生成している可能性もあるが、実験後の粉体の色などから黒色硫化水銀が支配的であると考えて反応式を作成した。反応式中の Me は Metal の略で実験に用いた 8 種の硫化物 (BaS、CdS、CuS、PbS、PdS、Ag₂S、WS₂、ZnS) 中の 2

価の金属元素を表している。しかし、 WS_2 、 PdS については式 (3.12)、式 (3.13)、式 (3.17)、式 (3.19) の評価ができなかった。なぜなら、 $\text{W}(\text{SO}_4)_2$ と PdSO_4 のデータがなかったからである。



反応の標準自由エネルギーが負の大きな値をとれば、反応が自発的に右に進むことから、これらの反応がどちらに進行するかについて、常温から約400℃程度までの範囲の各反応の標準自由エネルギーを算出し、検討した⁴⁵⁾。全ての式の反応において温度が低温であるほど、反応は自発的に進むことを示しており、水銀除去の反応に温度が大きな因子であり、実験結果を裏付ける結果となった。式 (3.10)、式 (3.14)、式 (3.15)、式 (3.16)、式 (3.18) 以外は ΔG_0 が8種の硫化物においては負となり、この温度範囲では反応は自発的に進むこと示していた。

まず、式 (3.10) の反応は、金属水銀が硫化物と反応し、水銀と金属が置換するものである。今回の実験の温度範囲では PdS 、 CuS 、 Ag_2S 以外の硫化物は ΔG_0 が正の値であったため、反応は進まない。さらに、 ΔG_0 が負であった3つの硫化物も平衡時の Hg 濃度が供給した Hg 濃度より高いため、式 (3.10) で反応が進行しているとは考えがたい。金属水銀を供給した実験で、雰囲気条件が水分も酸素もない状態では、式 (3.10) 式の反応で示されるはずであるが、 PbS をはじめとする多くの物質では Hg の高除去率を示したと矛盾している。これは、実験試料をセットする間などに硫化物粉体が酸素を吸着、あるいは反応し、窒素雰囲気下での実験は実験前にパージ時間をとったにも関わらず、厳密な無酸素状態を作成できなかったことによると考えられる。

酸素が存在する雰囲気下での金属水銀と硫化物との反応が式 (3.11)、式 (3.12)、式

(3.13)、式 (3.15) であり、これは自発的に進んだ。式 (3.14) の反応が全ての硫化物で進行しなかった。これは金属単体と H_2S が最終生成物として生成するという仮定に無理があるということである。つまり、水分の存在は反応の進行を妨げるといえ、水分は水銀除去に悪影響を及ぼすといえよう。式 (3.15) は酸素および水分存在下での金属水銀と硫化物との反応を示している。 BaS 、 PdS 、 Ag_2S については ΔG_0 は負となった。この結果は BaS と Ag_2S の除去率の低さとは合致したが、 PdS が高除去率を示したこととは一致しなかった。先の溶解度と除去率の関係においても、Schürman 系列では水銀とは置換しないはずであり、除去率は低くなるはずであった。このことから PdS の純度がやや低い (98%) ため、不純物の硫化物が影響したのではないかと考えられた。

次に、式 (3.16) の反応は塩化第二水銀が硫化物と反応し、水銀と金属が置換し、金属は塩化物となる。 WS_2 、 PdS 、 CuS 以外の硫化物との反応は ΔG_0 が大きな負の値を示したため、容易に進行すると考えられた。式 (3.10) と比べると反応が進行するものが多いがこれは、最終生成物の金属単体と金属塩化物との安定性の違いが大きいと考えられた。 WS_2 、 PdS 、 CuS については ΔG_0 が正の値であり、反応は進行しにくいものと考えられたが、実際には高除去率であったのは、上記の式 (3.10) で述べたことが理由であると考えられた。式 (3.17) は式 (3.16) の進行と同時に硫化物中の硫黄が硫酸塩となる反応であるが、すべて硫化物で ΔG_0 は負となり、反応は自発的に進むことがわかった。また、式 (3.18) は式 (3.16) の反応と同時に硫化物が水分と反応して硫化水素を生成する反応である。 BaS 以外は反応は進行しない結果となった。これは金属水銀と同様に塩化第二水銀の除去にも水分が悪影響を及ぼすことがわかった。式 (3.19) は酸素および水分存在下での塩化第二水銀と硫化物との反応を示している。全ての硫化物で ΔG_0 は負となり、反応は自発的に進むことがわかった。 Ag_2S は実験での除去率は低かったが、 ΔG_0 は負であった。これは硫化物と酸素および水分、塩化第二水銀との各反応速度が異なることによると考えられた。

以上の熱力学的な検討から、金属水銀および塩化第二水銀と硫化物との反応には、酸素の関与が大きいことが示唆され、主たる除去機構は硫化物中の金属と水銀とが置換する反応によると推測された。

3.3.4 まとめ

温度 160°C 、水分率 20%、空気雰囲気 に設定した条件でさまざまな硫化物を実験することによって、硫化物によって水銀除去率が大きく異なり、80% 以上の高除去率物質と 20% 以下の低除去率物質に大きく二分化されることが分かった。特に、硫化カドミウム、硫化銅、硫化パラジウムは 120 分経過後でも出口濃度が $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であった

ため、水銀除去に非常に有効な物質であるといえる。硫化物ごとの除去率がSchürman系列や水に対する溶解度で整理できるかどうかを試みたが、塩化第二水銀の場合のみ溶解度を指標として重金属硫化物と置換除去の傾向が示せた。温度と除去率の関係では、金属水銀と硫化亜鉛との反応を除いては、排ガス処理温度域では、低温にするほど除去率が高くなった。

硫化物と水銀の反応において、共存する雰囲気中の水分、酸素の影響は実験的には、あまりはっきりとした傾向を示さなかったが、熱力学の観点からの検討では、酸素の影響は大きいものと考えられた。また、X線光電子分光分析および実験後の表面の色から、水銀は硫化物と反応し、黒色硫化水銀の形態で捕集されることがわかった。黒色硫化水銀は他の水銀化合物と比べると、熱的に安定であるといえるが、160℃付近においても一定の気相濃度を示し、比較的低温で分解し、金属水銀を放出することがわかった。

3.4 おわりに

本章では、ごみ焼却排ガス中の水銀除去機構の一つの因子として、未燃炭素以外に飛灰を構成している無機化合物に水銀を除去する物質があるかどうかを探索し炭素に代わりうる水銀除去に有効な物質について検討した。次にその中で最も有効な物質であった硫化物についてその種類による水銀除去特性を把握するため、飛灰とは混合せずに硫化物とガス態水銀の反応性について実験的検討を行い、その除去機構を明らかにした。以下に得られた成果を示した。

- 1) 未燃炭素を含まないように焼成した飛灰に塩化鉄および亜鉛化合物を5%添加した除去実験の結果、硫化亜鉛が高い水銀除去能を示した。温度の低下とともに除去率は高くなった。
- 2) 硫化亜鉛のみをフィルター層に充填し、塩化第二水銀ガスを通気させた場合と比べて、160℃付近では硫化亜鉛と焼成飛灰とを混合することにより水銀除去率は向上した。このことより、水銀の除去量は単純に硫化亜鉛の量のみで決まるわけではなく、焼成飛灰との混合効果が非常に大きいことが示された。
- 3) X線回折分析により、焼成した飛灰と硫化亜鉛の混合物に捕捉された水銀はその粉粒体表面で黒色硫化水銀として存在することがわかった。想定される除去機構は塩化第二水銀と硫化亜鉛との気固反応であると推測された。この反応の温度依存性については熱力学的検討からも裏付けられた。
- 4) 温度160℃、水分率20%、空気雰囲気の設定した条件でさまざまな硫化物を実験することによって、硫化物によって水銀除去率が大きく異なり、80%以上の高除去率物

質と20%以下の低除去率物質に大きく二分化されることが分かった。特に、硫化カドミウム、硫化銅、硫化パラジウムは120分経過後でも出口濃度が $10 \mu \text{g/Nm}^3$ であったため、水銀除去に非常に有効な物質であるといえる。

5) 硫化物ごとの除去率がSchürman系列や水に対する溶解度で整理できるかどうかを試みたが、塩化第二水銀の場合のみ溶解度を指標として重金属硫化物と置換除去の傾向が示せた。温度と除去率の関係では、金属水銀と硫化亜鉛との反応を除いては、排ガス処理温度域では、低温にするほど除去率が高くなった。

6) 硫化物と水銀の反応において、共存する雰囲気中の水分、酸素の影響は実験的には、あまりはっきりとした傾向を示さなかったが、熱力学の観点からの検討では、酸素の影響は大きいものと考えられた。また、X線光電子分光分析および実験後の表面の色から、水銀は硫化物と反応し、黒色硫化水銀の形態で捕集されることがわかった。黒色硫化水銀は他の水銀化合物と比べると、熱的に安定であるといえるが、 160°C 付近においても一定の気相濃度を示し、比較的低温で分解し、金属水銀を放出することがわかった。

第3章参考文献

- 1) Y. Otani, C. Kanaoka, C. Usui, S. Matsui and H. Emi: Adsorption of Mercury Vapor on Particles, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.735-738 (1986)
- 2) M. J. Clarke: A Review of Activated Carbon Technologies for Reducing MSW Incinerator Emissions, *PB-93-124196*, pp.427-446 (1992)
- 3) 守岡修一、宇治貞宏、福本真一：バグフィルタによる排ガス中の有害物質除去について、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.659-662 (1993)
- 4) 木村哲雄、西原充幸、藤中恭司、佐藤淳、濱田俊克：活性コークスによる排ガス中のNO_x、微量物質の同時除去、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.318-320 (1994)
- 5) S. V. Krishnan, B. K. Gullett and W. Jozewicz: Sorption of Elemental Mercury by Activated Carbons, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.28, pp.1506-1512 (1994)
- 6) R. D. Vidic and J. B. McLaughlin: Uptake of Elemental Mercury Vapors by Activated Carbons, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol.46, pp.241-250 (1996)
- 7) C. Andersson and B. Weimer: Sodium Sulphide Dosing at the Hogdalen Plant in Stockholm, *Municipal Waste Combustion by A&WMA*, pp.664-674 (1991)
- 8) T. G. Brna: Toxic Metal Emission from MWCs and Their Control, *Municipal Waste Combustion by A&WMA*, pp.145-161 (1991)
- 9) D. M. White, K. L. Nebel and M. G. Johnston: Municipal Waste Combustors: A Survey of Mercury Emissions and Applicable Control Technologies, *Municipal Waste Combustion by A&WMA*, pp.652-662 (1991)
- 10) H. G. Rigo and A. J. Chandler: Metals in MSW-Where Are They and Where Do They Go in an Incinerator?, *National Waste Processing Conference Proceedings ASME*, pp.49-63 (1994)
- 11) Y. Otani, H. Emi, C. Kanaoka, I. Uchijima and H. Nishino: Removal of Mercury Vapor from Air with Sulfur- Impregnated Adsorbents, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.22, pp.708-711 (1988)
- 12) D. Karatza, A. Lancia, D. Musmarra, F. Pepe and G. Volpicelli: Kinetic of Adsorption of Mercuric Chloride Vapors on Sulfur Impregnated Activated Carbon, *Combust. Sci. Tech.* Vol.112, pp.163-174 (1996)
- 13) J. A. Korpiel and R. D. Vidic: Effect of Sulfur Impregnation Method on Activated Carbon Uptake of Gas-Phase Mercury, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, pp.2319-2325 (1997)
- 14) R. D. Vidic, M. T. Chang and R. C. Thurnau: Kinetics of Vapor- Phase Mercury Uptake by Virgin and Sulfur Impregnated Activated Carbons, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol.48, pp.247-255 (1998)
- 15) W. Liu, R. D. Vidic and T. D. Brown: Optimization of Sulfur Impregnation Protocol for Fixed -Bed Application of Activated Carbon-Based Sorbents for Gas-Phase Mercury Removal,

Environ. Sci. Technol., Vol.32, pp.531-538 (1998)

16) W. Liu, R. D. Vidic and T. D. Brown: Impact of Flue Gas Conditions on Mercury Uptake by Sulfur-Impregnated Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.34, pp.154-159 (2000)

17) 西谷隆司、伊藤尚夫、福永勲、井上善介：焼却工場排ガス中の水銀の挙動に及ぼす塩化水素ガスの影響について、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.261-264 (1990)

18) 古角雅行：排ガス洗浄設備における水銀挙動に関する基礎的実験、清掃技報、Vol.13、pp.65-73 (1988)

19) 魚屋和夫、武井彰、松浦重治、飯田往男、小瀬公利：都市ごみ焼却炉排ガス処理装置の小型化、三菱重工技報、Vol.27、No.4、pp.319-324 (1990)

20) J. G. T. Bergstrom: Mercury Behaviour in Flue Gas, *Waste Management & Research*, Vol.4, No.4, pp.57-64 (1986)

21) 占部武生、横川晴美：ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察、廃棄物学会論文誌、Vol.1、No.1、pp.10-18 (1990)

22) 占部武生：ごみ焼却炉の洗煙に伴う水銀の挙動及び洗煙排水中の水銀の除去に関する基礎調査、清掃技報、No.16、pp.7-23 (1991)

23) 井出明、古角雅行、茂中勉：ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去法、都市と廃棄物、Vol.15、No.4、pp.13-24 (1985)

24) 手島肇、篠田高明、中川伊造、前田功：都市ごみ焼却プラントにおけるバグフィルターでの水銀・ダイオキシン類の同時除去、PPM、No.4、pp.41-49 (1995)

25) 岡田光浩、小瀬公利、小野典彦、魚屋和夫、武井彰：都市ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.257-260 (1990)

26) 村井正和、中川伊造、本田俊郎、前田典生：ごみ焼却炉排ガス中の乾式水銀除去特性、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.168-170 (1991)

27) 西谷隆司、福永勲、井上善介：排ガス中水銀の乾式除去に関する基礎的実験、第2回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.397-400 (1991)

28) 東京都清掃局：清掃工場から排出されるダイオキシン類に関する調査報告書、Vol.2、pp.67-91 (1988)

29) 吉窪克巳、澁谷榮一：都市ごみ焼却排ガス中水銀の乾式除去、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.129-131 (1992)

30) 西谷隆司、井上善介：無機塩化物溶液からの塩酸ガス発生を利用したガス中水銀除去に関する基礎実験、昭和62年度大阪市立環境科学研究所報告、pp.41-46 (1988)

31) B. Hall, P. Schager and O. Lindqvist: Chemical Reaction of Mercury in Combustion Flue Gases, *Water Air and Soil Pollution*, Vol.56, pp.3-14 (1991)

32) 松山明人、岡田和夫、赤木洋勝：低温加熱処理による水銀汚染土壌浄化技術に関する基礎的研究、水環境学会誌、第22巻、第2号、pp.109-117 (1999)

33) 岩田進午、三輪睿太郎、井上隆弘、陽捷行：土壌の化学、学会出版センター、pp.253-

256 (1980)

- 34) 高岡昌輝、武田信生、岡島重伸：飛灰等の粉粒体による排ガス中の水銀除去に関する基礎的研究、廃棄物学会論文誌、Vol.6、No.6、pp.235-244 (1995)
- 35) 武田信生、高岡昌輝、萩原隆史：活性炭添加による金属水銀ガスの除去機構に関する研究、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.298-300 (1994)
- 36) 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋：岩波理化学辞典第4版、岩波書店、p1361 (1995)
- 37) 江見準、金岡千嘉男、大谷吉生、内嶋一郎、松井三郎、西野博、笠倉忠夫：硫黄添着 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系吸着剤の水銀吸着特性、化学工学協会第18回秋季大会研究発表講演要旨集、p208 (1984)
- 38) S. Mendioroz, M. I. Guijarro, P. J. Bermejo and V. Munoz: Mercury Retrieval from Flue Gas by Monolithic Adsorbents Based on Sulfurized Sepiolite, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, pp1697-1702 (1999)
- 39) 高橋照男、加瀬野悟：有機廃液処理における水銀除去プロセス、大気汚染学会誌、Vol.23、No.6、pp.329-334 (1988)
- 40) D. R. Lide and H. P. R. Frederikse: CRC Handbook of Chemistry and Physics 75eds, *CRC PRESS, Inc.* (1995)
- 41) 斎藤平吉、米澤利明：鉍山読本、第5巻、第28集浮遊選鉍理論(上)、技術書院 (1957)
- 42) N.Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima and Y. Nagasawa: JEOL Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *JEOL* (1991)
- 43) 岩崎好陽、中浦久雄、谷川昇：排ガス中の水銀の連続測定法に関する研究、大気汚染学会誌、Vol.23、No.5、pp.293-298 (1988)
- 44) 日本化学会：化学便覧(II)、丸善 (1984)
- 45) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances Part1, 2, *VCH*(1989)

第4章 実焼却排ガスにおける活性炭噴霧が水銀除去に及ぼす影響

4.1 はじめに

都市ごみ焼却施設では、排ガス中のダイオキシン類の排出基準 0.1ng-TEQ/Nm^3 を達成するために排ガス処理技術の高度化が求められ、その排ガス処理技術の一つとして活性炭噴霧がとり上げられている。この活性炭噴霧とは集じん機前で酸性ガス処理のための消石灰とともに活性炭を吹き込むことによって、微量汚染物質を吸着除去するという技術である。本研究では、前章までラボスケールでの水銀除去実験をおこない、飛灰中の未燃炭素含有量が水銀除去に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。未燃炭素を焼失させた焼成飛灰に未燃炭素の代替として活性炭を添加することで、焼成前の飛灰と同等の高い水銀除去能を再現することができた。これは、逆に飛灰への活性炭の添加が水銀ガスの除去に効果的であることを実験室レベルで明らかにしたことになる。実施設においても活性炭噴霧が水銀除去に効果があることが確認されてはいるが¹⁻⁷⁾、ラボテストのように系統的に活性炭噴霧の効果および排ガス温度などのパラメータと水銀除去率との関係を詳細に報告した例はわが国においては見あたらない。米国において、Nebelらは都市ごみ焼却排ガス中の水銀除去に対する活性炭噴霧の効果を把握するために詳細な実験を行っているが⁸⁾、現在の日本において報告されている都市ごみ焼却排ガス中の水銀濃度 ($50\sim 200\ \mu\text{g/Nm}^3$) と比べて^{9), 10)}、Nebelらの実験時の水銀濃度は $303\sim 1,276\ \mu\text{g/Nm}^3$ と高く、水銀濃度が低い時の活性炭噴霧効果について調査する必要がある。

本章では、まず、実際の都市ごみ焼却施設Aに併設されたバグフィルタテスト機により、活性炭噴霧の位置および活性炭噴霧濃度、排ガス温度、差圧がバグフィルタでの水銀除去にどのような影響を及ぼすかを把握することを目的とした。具体的には、ある一定条件下で活性炭噴霧の位置に関する評価を行ったのち、活性炭噴霧濃度、排ガス温度、差圧などを変化させてデータを採取した。得られたデータは、各条件の違いにより除去率に違いが生まれるかどうかを統計的に判断した。最後に、得られたデータを重回帰分析し、水銀除去率を予測するモデル式をたて、各パラメータの水銀除去率への寄与を評価した。

また、前章までに供試されてきた飛灰はストーカ式焼却炉の電気集じん機 (EP) から採取された飛灰であり、都市ごみ焼却施設Aもストーカ炉である。流動床式焼却炉では一般に不燃物は炉底から取り出されるが、ストーカ炉では主灰として残るものでも飛灰に移行する。したがって、ストーカ炉の飛灰と流動床炉の飛灰ではその成分が電気集じん機 (EP) とバグフィルタの違い以上に異なる。前章までの知見より、飛灰

の構成物質が水銀除去に大きな影響を及ぼすことから流動床式焼却炉排ガス中の水銀除去についても確かめておく必要がある。また、現状では流動床式焼却炉排ガス中の水銀を含めた重金属除去のデータは少ないことから検討する価値がある。したがって、実際の流動床式焼却施設B、Cにおいて水銀除去に対する活性炭噴霧効果を検討した。さらに、B焼却施設では活性炭噴霧後の飛灰を採取し、ラボスケールの実験装置で水銀ガス除去実験を行い、実施設で見られた効果を再確認することを目的とした。

4.2 テストバグフィルタによる活性炭噴霧実験

4.2.1 実験方法

4.2.1.1 実験設備の概要

本研究は、H市の都市ごみ焼却施設Aで実験を行った。都市ごみ焼却施設Aは処理能力140t/d ($70\text{t/d} \times 2$ 炉) の全連続燃焼式ストーカ炉であった。同施設内にFigure4.1に示すバグフィルタテスト機を設置して実験を行った。バグフィルタテスト機の仕様はろ布形状が $\phi 147\text{mm} \times$ 高さ $1300\text{mm} \times 18$ 本で、有効ろ過面積は 10.3m^2 であった。ろ布の材質はガラス繊維であった。排ガスは都市ごみ焼却施設Aの実際のバグフィルタ入口のガスを約 $400\text{Nm}^3/\text{hr}$ バイパスし、ろ過速度が約 $1\text{m}/\text{min}$ となるように運転した。

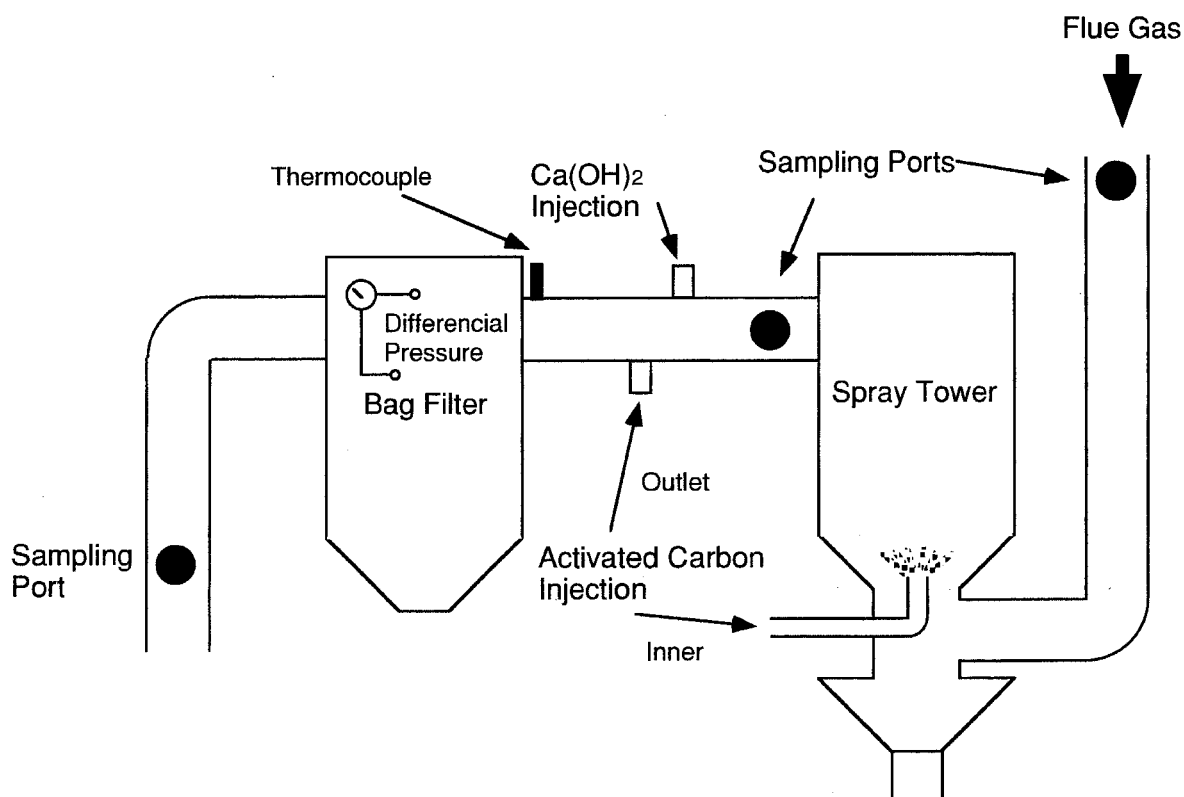


Figure 4.1 Process Flow Diagram and Flue Gas Sampling Location of Pilot Plant

前段のスプレー塔内で水噴霧、あるいはスプレー塔をヒータで保温することにより温度調節を行い、バグフィルタテスト機の温度条件を設定した。消石灰はスプレー塔の出口にて一定量 300g/h の特号消石灰を噴霧した。活性炭の噴霧は、バグフィルタまでの排ガスとの接触時間の影響をみるためにスプレー塔内（内部）、スプレー塔出口（出口）において行った。活性炭噴霧位置からバグ入口まで排ガス滞留時間は、スプレー塔内部噴霧時は約 6.1 秒、スプレー塔出口噴霧時は約 0.25 秒であった。活性炭は NORIT GL-50 を用いた。バグフィルタテスト機に付着した飛灰の払い落とし方式はパルスジェット方式で、差圧で制御した。最終的に、バグフィルタテスト機通過後の排ガスは実際のバグフィルタ出口の煙道へ戻した。

4.2.1.2 実験条件

排ガス中の水銀除去には多くの因子が影響し合うと考えられるため、温度は 150℃、180℃ の 2 条件、活性炭噴霧濃度は、噴霧なし ($0\text{mg}/\text{Nm}^3$)、 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ の 3 条件、差圧は 100mmAq、150mmAq の 2 条件に変化させて実験を行った。なお、ろ過速度は上記に示したように、基本的に 1m/min と一定になるよう運転したが、実プラントの煙道からの引き込みガス量の変動により 0.99~1.11m/min となった。

水銀のサンプリングは、バグフィルタ入口濃度の測定については活性炭噴霧位置の条件によりスプレー塔入口もしくはスプレー塔出口において行った。バグフィルタ出口濃度の測定については活性炭噴霧位置条件にかかわらず、同じ位置から水銀を採取した。測定方法は JISK0222 に準拠し、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液により排ガス中の水銀を吸収し、吸収液中の水銀量を還元気化原子吸光装置 (MV-253R：杉山元医理器) で測定した。サンプリング流量は 1L/min で、吸引時間は 30 分とした。酸素換算濃度を算出するため、各サンプリング場所において酸素濃度を連続分析計 (OA580：サーボメックス社) にて監視した。なお、本実験は 1996 年 2 月～1997 年 2 月にかけて行った。

4.2.2 実験結果および考察

全部で 90 回の実験を行い、その結果を Table 4.1 にまとめた。以下の議論において特に断らないかぎり、除去率はその条件での平均値を示す。また、平均値の統計的有意差の検定は t 検定に基づき、有意水準 5% で行った⁽¹¹⁻¹³⁾。

4.2.2.1 水銀濃度

測定機器の精度から定量下限値は $0.1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ とし、濃度は有効数字 3 桁で、除去率は小数点第一位までの表記とした。また、水銀濃度は酸素 12% 換算濃度で表示した。

Table 4.1 Summary of Mercury Removal Experiments Using Test Bag filter in Pilot Plant

Flue Gas Temperature ° C	Differential Pressure mmAq	A.C. Feed Concentration mg/Nm ³ -wet	Number of Test Results	Inlet Hg Concentration(μ g/Nm ³)				Outlet Hg Concentration(μ g/Nm ³)				Hg Reduction Ratio(%)				Remark
				Average	Min.	Max.	S.D.	Average	Min.	Max.	S.D.	Average	Min.	Max.	S.D.	
150	100	0	7	32.1	3.1	153	55.1	11.1	1.8	36.3	14.2	44.6	1.3	76.3	31.2	
		50	5	6.6	2.9	10.3	3.1	1.5	1.0	1.9	0.3	73.8	51.8	85.9	12.9	
		100	6	29.9	2.0	121.0	44.9	3.1	0.9	11.3	4.0	80.7	38.8	91.1	20.6	
	150	0	9	18.7	4.7	34.6	11.8	3.5	1.3	13.5	3.8	72.6	27.8	94.5	24.4	
		50	6	18.2	4.3	49.5	17.2	1.7	0.5	2.7	0.9	86.2	77.2	96.0	8.4	*
			8	15.1	7.0	29.7	7.9	1.0	0.5	1.4	0.3	91.8	83.0	96.3	5.5	**
			14	16.4	4.3	49.5	12.3	1.3	0.5	2.7	0.7	89.4	77.2	96.3	7.2	Total
		100	7	54.7	2.7	110	41.0	1.1	0.4	2.2	0.6	89.5	55.6	99.6	16.6	*
			6	91.1	8.4	459	180	1.0	0.6	1.2	0.2	93.7	85.8	99.8	5.5	**
			13	71.4	2.7	459	121	1.1	0.4	2.2	0.4	91.4	55.6	99.8	12.4	Total
180	100	4	13.8	6.6	21.4	6.1	8.6	3.4	20.5	8.0	43.8	4.5	61.9	26.9		
		50	6	47.4	11.9	118	40.2	3.1	0.5	4.4	1.5	87.2	63.9	98.3	13.3	
		100	6	30.4	1.5	86.7	30.8	1.7	0.7	3.0	0.9	86.7	53.1	96.6	16.7	
	150	0	7	25.8	5.1	81.5	31.0	8.6	3.3	24.2	8.0	53.6	28.2	74.6	17.1	
		50	7	55.0	7.0	189.0	64.6	4.3	3.0	7.8	1.6	76.8	33.1	97.7	24.7	
		100	6	13.1	6.7	20.4	6.1	3.7	2.3	7.3	1.9	70.6	64.3	81.9	7.1	
		A.C.:Activated Carbon														

A.C.:Activated Carbon
S.D.:Standard Deviation

*:A.C.was injected at outlet of spray tower.

**:A.C.was injected at Inner of spray tower.

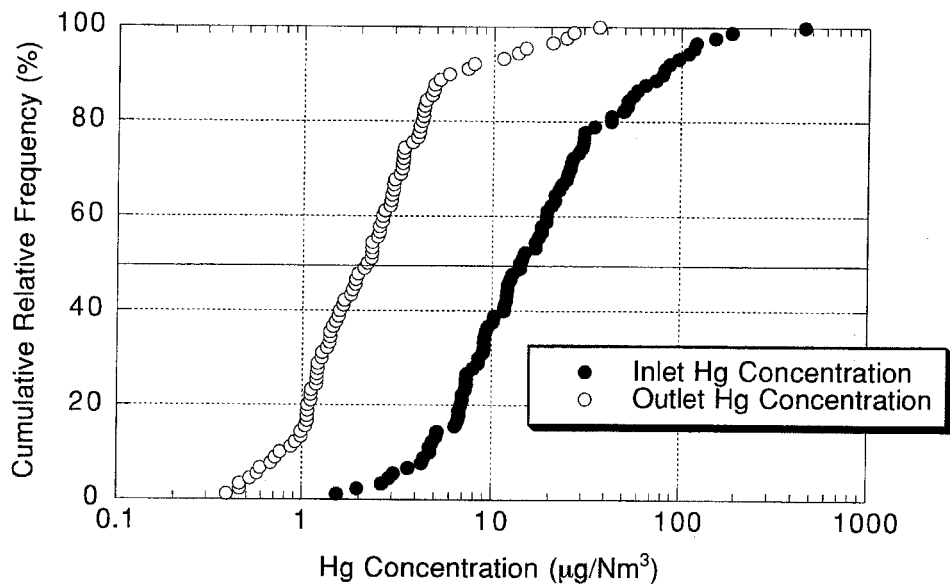


Figure 4.2 Cumulative Relative Frequency of Hg Concentration

バグフィルタ入口の水銀濃度は $1.5 \sim 459 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、算術平均濃度は $32.6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であった。入口および出口の水銀濃度の累積相対度数分布を Figure 4.2 に示した。累積相対頻度が 50% の時の濃度は $14.3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で算術平均濃度と大きな差があった。焼却施設に入ることにより水銀濃度は変化するが、谷川らが報告している 1993 年の電気集じん機出口濃度である $80 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ と比べても低かった¹⁰⁾。この理由としては、水銀含有廃棄物の減少がさらに進んでいることおよび地域差による廃棄物性状の違いによると推測された。出口の水銀濃度は活性炭噴霧の有無や温度条件により異なるが、 $0.4 \sim 36.3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、算術平均濃度は $3.8 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、累積相対頻度が 50% の時の濃度は $2.3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であった。

4.2.2.2 活性炭噴霧位置および噴霧濃度による影響

活性炭噴霧位置の評価は、温度 150°C 、差圧 150mmAq の条件で行った。Table 4.1 より活性炭噴霧濃度 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ の場合はスプレー塔出口噴霧で除去率は 86.2%、内部噴霧で 91.8%、活性炭噴霧濃度 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ の場合はスプレー塔出口噴霧で 89.5%、内部噴霧で 93.7% といずれも内部で活性炭を噴霧した方が 4% ほど除去率が高かった。これは、排ガスの滞留時間が長いほど接触時間が長い、あるいは接触する機会が多いことに由来すると考えられた。しかしながら、スプレー塔内部での噴霧と出口での噴霧には統計的有意差は認められなかった。

活性炭噴霧濃度による影響については、Figure 4.3 に示した。活性炭を噴霧すること

により除去率が約20～30%以上高くなり、活性炭噴霧が排ガス中の水銀除去に大きな影響を持つことが確認された。温度、差圧に拘わらず、噴霧していない場合（0mg/Nm³）の除去率と100mg/Nm³を噴霧した場合の除去率との間には統計的有意差があると判断された。また、活性炭噴霧濃度が大きくなれば、150℃の場合は除去率が上昇し、180℃の場合は減少する傾向にあったが、いずれの

場合においても50mg/Nm³と100mg/Nm³の間には大きな差はなく、統計的有意差は認められなかった。ただ、この現象は第2章の活性炭の添加量に伴う除去率の変化（Figure2.14）と一致していた。つまり、120℃では活性炭量1～10%くらいまでは除去率は90%程度と広範囲の活性炭添加量に対し高い除去率を示すが、200℃では1～2%程度で最も高い除去率を示し、その後は活性炭添加量の増加とともに除去率は減少し、活性炭量10%程度では最も高い時の約半分の除去率になっている。この施設の排ガス中のダスト濃度はこの実験では測定していないが、別の機会に測定するとバグフィルタ入口で約1.47（1.13～1.81）g/Nm³程度であった。活性炭噴霧量（50～100mg/Nm³）を飛灰中の活性炭量に換算すると約3.4～6.8%程度となる。さらに、未燃炭素が2～3%程度飛灰中にもともと存在することを考慮すると、180℃で50mg/Nm³より100mg/Nm³の方が除去率が低くなったのは実験室内での結果から説明可能である。

また、Table4.1を見ればわかるように、活性炭噴霧をしない場合は出口水銀濃度および除去率の標準偏差は大きいですが、活性炭噴霧時は入口水銀濃度が異なっても出口水銀濃度および除去率のばらつきは小さかった。つまり、安定な処理をする上でも活性炭噴霧は効果があるといえる。

4.2.2.3 排ガス温度の影響

排ガス温度が水銀除去率に与える影響についてFigure4.4に示した。活性炭噴霧をしない場合は差圧に関わり無く、150℃の方が除去率が高くなった。差圧が150mmAqの場合は150℃の方が除去率は高くなり、活性炭噴霧濃度100mg/Nm³の時のみ、統計的に150℃と180℃で有意差があり、低温の方が除去率が高いことが認められた。しかし、差圧が100mmAqでは150℃の方で除去率が低くなる傾向があった。特に活性炭噴霧濃

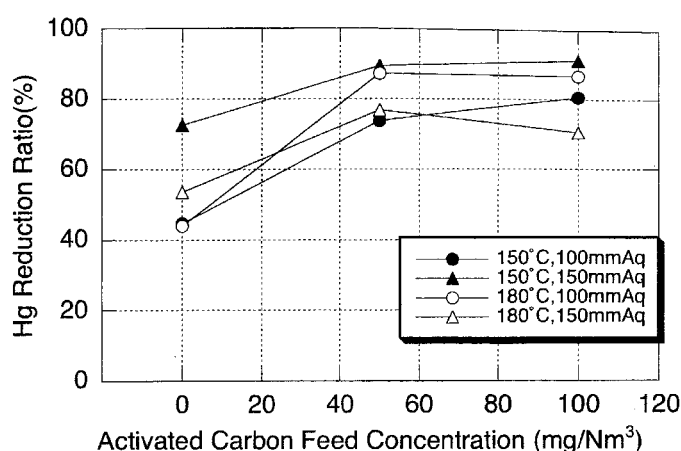


Figure 4.3 Effect of Feed Location of Activated Carbon on Hg Reduction Ratio

度 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ の場合その除去率に大きな差があるが、これは、入口水銀濃度の違いによるところが大きいと考えられた。入口水銀濃度の影響については後述した。ただし、この条件での除去率の差は統計的有意差はなかった。第2章での実験のように排ガス温度を 200°C と 120°C というように極端な差をつけると、さらに除去率に差が生じ、統計的有意差も確認されたと推測されるが、 150°C と 180°C という温度差では大きな違いは認められなかった。

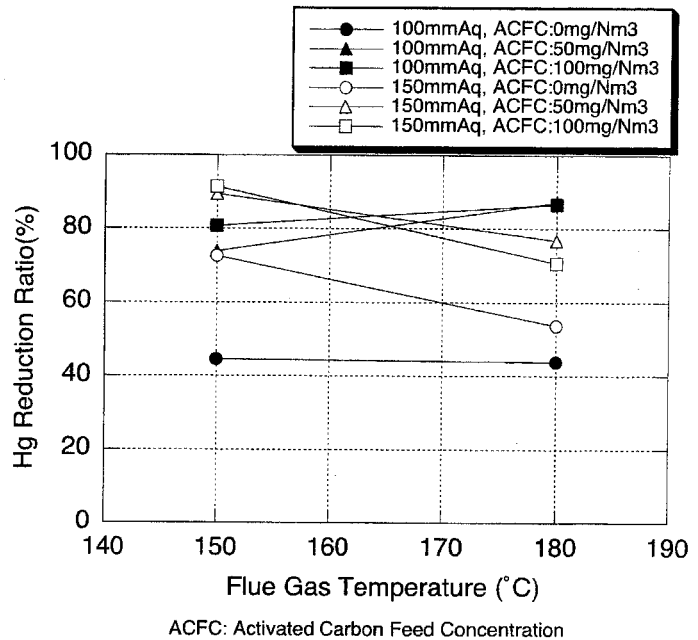


Figure 4.4 Effect of Flue Gas Temperature on Hg Reduction Ratio

4.2.2.4 差圧の影響

差圧の違いによる水銀除去率の違いについてFigure4.5に示した。活性炭噴霧をしない場合は温度、活性炭噴霧位置に関わり無く、 150mmAq の方が除去率が高くなった。差圧はバグフィルタの飛灰堆積層厚に比例するので、層厚が大きくなることを意味する。したがって、堆積層厚が大きくなる方が除去率が高くなり、安定的に処理できると考えられた。活性炭噴霧時はその傾向が異なった。 150°C においては噴霧位置、噴霧濃度に関わらず、 150mmAq の方が除去率は高くなった。特に活性炭噴霧濃度が $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ の時は統計的有意差があり、 150mmAq の方が除去率は高いといえた。しかし、 180°C においては、 100mmAq の方が除去率は高くなった。これは層厚が小さい方が除去率が高いということであり、これまでの実験室内での実験結果とも矛盾している。この逆転現象のはっきりした理由は本実験ではわからないが、その理由として次のことが考えられる。噴霧直後の活性炭は排ガス温度よりは低いので、水銀を吸着しやすい。しかし、飛灰堆積層の中で十分時間が保たれて、排

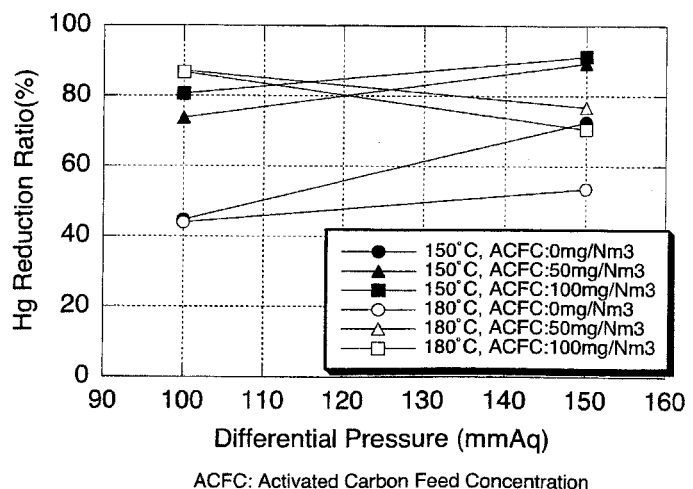


Figure 4.5 Effect of Differential Pressure on Hg Reduction Ratio

ガス温度に近づいたとき、吸着した水銀の一部を脱着していくため、差圧が100mmAqに比べ、150mmAqの方がその温度に曝されている時間が長く、脱着量も多くなり、結果として除去率が低下すると考えられた。また、活性炭噴霧濃度 100mg/Nm³ の場合その除去率に大きな差があるが、この一因としては入口水銀濃度の違いが大きいと考えられた。

4.2.2.5 入口水銀濃度の影響

4.2.2.1 で示したように入口水銀濃度は 1.5～459 μ g/Nm³ と 300 倍もの差があった。入口水銀濃度と除去率の関係を Figure 4.6 に示した。各条件ともに入口水銀濃度が 10 μ g/Nm³ 以下になると除去率が極端に小さくなる傾向を示した。飛灰に対する水銀の吸着が Langmuir の吸着等温式^{14, 15)} によって表せると考え、この式を基本に入口水銀濃度と除去率の関係を導くと、以下の式 (4.1) のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{Hg_{in} - Hg_{out}}{FA} &= \frac{kqHg_{in}}{1 + kHg_{in}} = \frac{k \frac{Hg_{in}}{FA} Hg_{in}}{1 + kHg_{in}} \\ \frac{Hg_{in} - Hg_{out}}{Hg_{in}} &= \frac{kHg_{in}}{1 + kHg_{in}} \\ \eta &= \frac{Hg_{in} - Hg_{out}}{Hg_{in}} \times 100 = \frac{100kHg_{in}}{1 + kHg_{in}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Hg_{in} : 入口水銀濃度 (μ g/Nm³)

Hg_{out} : 出口水銀濃度 (μ g/Nm³)

FA : ダスト濃度 (μ g/Nm³)

k : 吸着平衡定数

q : ダスト中の水銀含有量 (μ g / μ g)

η : 水銀除去率 (%)

Figure 4.6 中の回帰曲線は、この式を当てはめたものである。温度および活性炭噴霧濃度により場合分けをし、各々の条件下で求めた吸着平衡定数 k および相関係数 R を Table 4.2 に示した。活性炭を全く噴霧していない場合は k の値は小さく、また温度が低いほど k の値は大きくなった。活性炭を噴霧している場合は活性炭が明白な吸着質であるため、Langmuir の

Table 4.2 Adsorption Equilibrium Constant by Langmuir Adsorption Isotherm Equation

Temperature	Activated carbon feed concentration	k: Adsorption equilibrium constant	Correlation coefficient factor
150°C	0 mg/Nm ³	0.148	0.593
180°C	0 mg/Nm ³	0.0797	0.395
150°C	50 mg/Nm ³	0.609	0.875
180°C	50 mg/Nm ³	0.156	0.838
150°C	100 mg/Nm ³	0.546	0.952
180°C	100 mg/Nm ³	0.340	0.693

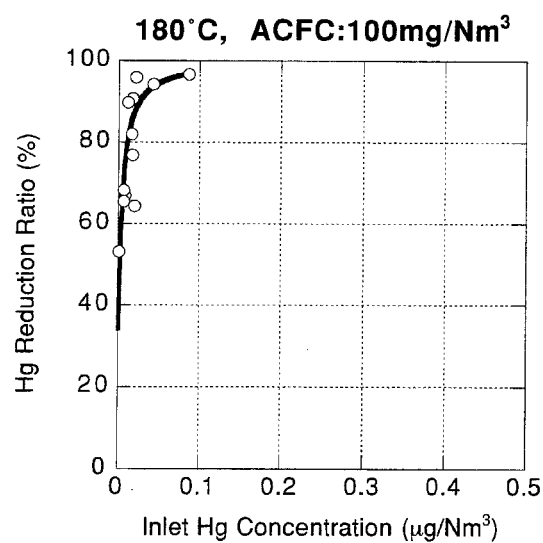
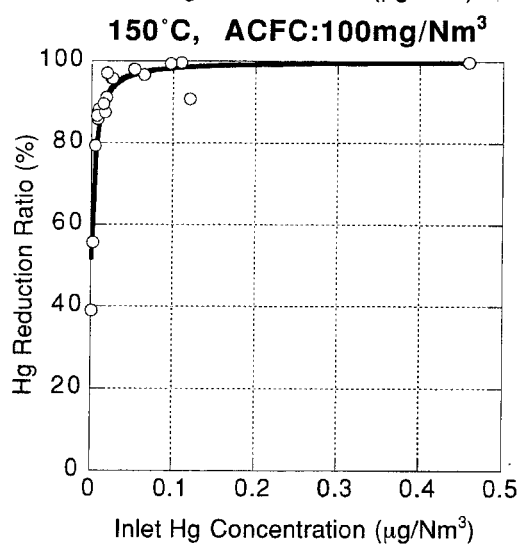
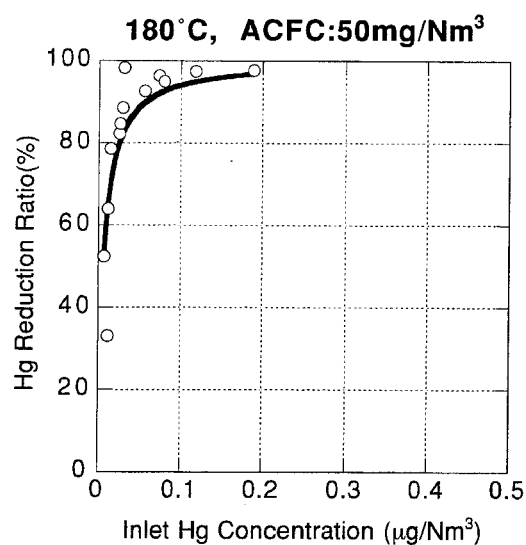
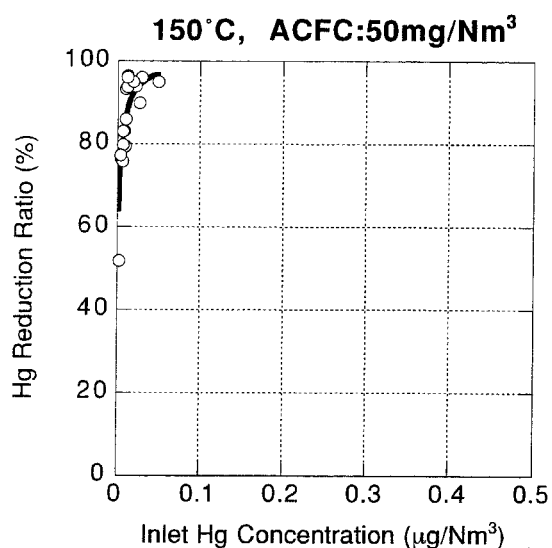
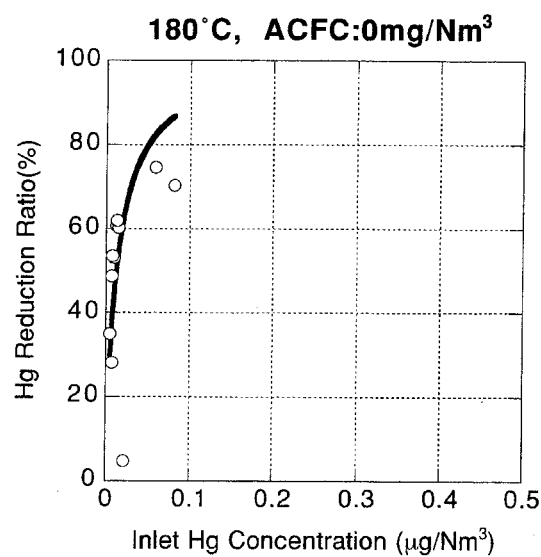
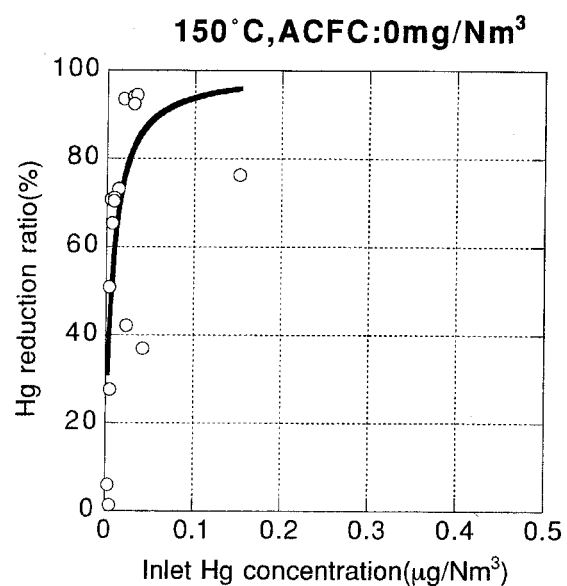


Figure 4.6 Effect of Inlet Hg Concentration on Hg Reduction Ratio

吸着等温式で表現されやすくなり、相関係数は高くなったと考えられた。各条件下では入口水銀濃度の関数で除去率をある程度予測できるといえる。

4.2.2.6 重回帰分析による水銀除去率の予測

これまで、活性炭噴霧位置および噴霧濃度、排ガス温度、差圧、入口水銀濃度について各条件を詳細に分けてその影響を考察してきたが、各パラメータは複雑に相互に水銀除去率に影響していることがわかった。各パラメータの水銀除去率への寄与度および各パラメータによる水銀除去率の予測を行うために、重回帰分析を行い、水銀除去率の予測モデル式を作成することとした。Nebelらは、同様に都市ごみ焼却排ガス中の水銀除去に対する活性炭噴霧の効果について把握するため、排ガス温度を140℃と一定にした条件下で、活性炭噴霧速度を2.8～12.1lb/hr（17～73mg/Nm³、7%O₂換算）に変化させて実験を行い、式（4.2）の形の予測式を立てている⁸⁾。この式を基本に予測モデル式を立てた。

$$\ln(100 - \eta) = A + B \times (\text{CFR})^{0.5} + C \times (\text{Hg}_{\text{in}}) \quad (4.2)$$

CFR : Carbon Feed Rate (lb/hr)

説明変数としては、温度、ろ過速度、差圧、活性炭噴霧量、入口水銀濃度を使用し、目的変数は水銀除去率（ η ）とした。ただし、水銀除去率は100%を越えることはあり得ないので、この条件を守るために $\ln(100 - \eta)$ を目的変数とした。線形の重回帰分析を行うために、まず、各説明変数と目的関数の間で散布図を作成し、各説明変数の除去率への寄与の形を決めた。温度、差圧については2条件しか変化させていないので、線形関係を仮定した。また、ろ過速度についても線形関係と仮定した。活性炭噴霧濃度と目的関数の関係は線形関係を仮定するよりも、活性炭噴霧濃度をべき乗して回帰した方が相関係数が高く、式（4.3）で表されたため活性炭噴霧濃度は0.321乗した値を用いることとした。

$$\ln(100 - \eta) = 3.53 - 0.330 \times (\text{AC})^{0.321} \quad R=0.490 \quad (4.3)$$

AC : 活性炭噴霧濃度 (mg/Nm³)

入口水銀濃度については4.2.2.5で示した式（4.1）を変形して、以下の式（4.4）で表されたので、入口水銀濃度は $\ln\left(\frac{100}{1+0.765\text{Hg}_{\text{in}}}\right)$ の値を用いることとした。

$$\ln(100 - \eta) = 0.916 + 0.873 \times \ln\left(\frac{100}{1 + 0.765H_{g_{in}}}\right) \quad R=0.702 \quad (4.4)$$

重回帰分析を行うと、差圧については有意水準5%で有意ではなく、目的変数を説明するのに重要な因子でないことが判明した。したがって目的変数を説明するための変数は活性炭噴霧濃度、入口水銀濃度、排ガス温度、ろ過速度とし、予測式は式 (4.5) で表された。

$$\begin{aligned} \ln(100 - \eta) = & -7.62 + 5.02(FR) + 0.0268(Temp) - 0.292(AC)^{0.321} \\ & + 0.782 \times \ln\left(\frac{100}{1 + 0.765H_{g_{in}}}\right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

FR：ろ過速度 (m/min)

Temp：排ガス温度 (℃)

重相関係数は0.859で、自由度調整済み寄与率は0.726であった。この式 (4.5) によって算出された予測除去率と実測除去率の比較をFigure4.7に示した。水銀除去率が60%以上では実測値と予測値のずれは小さく、式 (4.5) は有効な予測式であるといえるが、低除去率では実測値と予測値のずれは大きく、ばらついた。これは、活性炭噴霧をしない (0mg/Nm³) 場合で大きく除去率がばらついていることを反映していると考えられた。

Nebelらは本実験での入口水銀濃度の範囲よりも高い範囲 (303~1,276 μ g/Nm³, 7%O₂換算) で式を作成していたが、本実験のような低濃度範囲 (1.5~459 μ g/Nm³, 12%O₂換算) でも同様の形で予測式を立てることができた。式 (4.5) の偏回帰係数は単位を含んだ係数を表すため、データの標準化を行い、標準偏回帰係数を算出し、排ガス温度、ろ過速度、活性炭噴霧濃度、入口水銀濃度の項の目的変数への寄与を評価した。排ガス温度は0.152

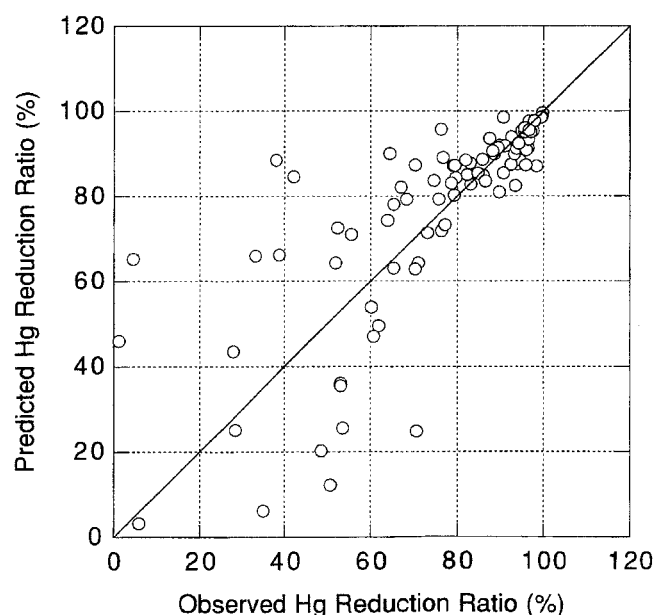


Figure 4.7 Comparison of Observed Value and Predicted Value

で、ろ過速度は 0.0743、活性炭噴霧濃度は -0.208、入口水銀濃度は 0.302 となり、入口水銀濃度の項の寄与が最も高くなった。これは、入口水銀濃度の変動範囲に比べ、活性炭噴霧濃度や温度の設定条件範囲が小さかったことからその寄与があまり高くなかったことによると考えられた。しかし、著者らのラボテスト^{16), 17)}や他の実施設における報告例¹⁻⁷⁾を見ても活性炭量、温度の影響は大きいことが定性的にわかっているため、今後、活性炭噴霧濃度および排ガス温度の条件を増やしてデータをとることにより、除去率への活性炭噴霧濃度および排ガス温度の寄与の形、寄与の大きさを見直すことができると考えられる。

Figure 4.8 にこの予測式より求めた水銀除去率を示す。活性炭噴霧濃度が 0、50、100mg/Nm³、排ガス温度 150、180℃、入口水銀濃度が 5、10、50 μg/Nm³ の場合について計算した。この結果からは活性炭噴霧濃度は 50、100mg/Nm³ では大きな違いはなく、50mg/Nm³ で十分であることがわかった。排ガス温度は 150℃の方が除去率が高く、活性炭を噴霧していれば 150℃では 80%以上の水銀除去率が推定された。入口水銀濃度の影響は大きく、特に 180℃の場合、入口水銀濃度が 50 μg/Nm³ の時、活性炭を噴霧しなくても除去率は 80%程度あったが、入口水銀濃度が 5 μg/Nm³ になると、ほとんど水銀除去率がゼロになると推定された。つまり、低濃度の水銀に対しては活性炭噴霧の有効性が明らかに示された。

重回帰分析において求められた予測式は、比較的高い相関係数であったが、予測式から得られた除去率が 60%を下回る場合には、ばらつきが大きく正しい値を予測できているかわからない。これはつまり活性炭噴霧を行わない時のデータにばらつきがあ

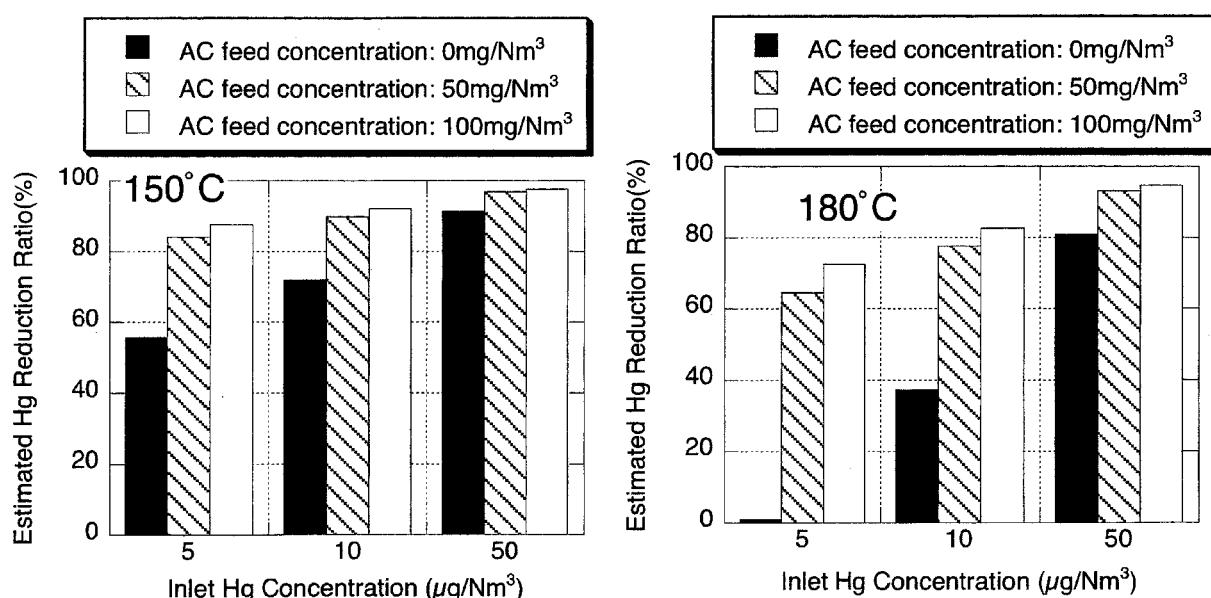


Figure 4.8 Hg Reduction Ratios Estimated by the Predictive Model in Each Case

るため予測を難しくしている。この一因としては、飛灰に含まれる未燃炭素量にばらつきがあるためと考えられた。しかし、未燃炭素量を現在のオンラインの計測機器で測定する方法はなく、これを予測式に取り入れることは困難であり、今後の課題となる。塩化水素については水銀除去に大きな影響をもつことが知られているが¹⁸⁾、都市ごみ焼却排ガス中の塩化水素のレベルであると、条件的にはすべて同じになると予想され、水銀除去率を予測する重要な説明変数に採用される可能性は低いと考えられる。

4.3 バグフィルタ実機における活性炭噴霧実験

4.3.1 実験方法

バグフィルタ実機における活性炭噴霧実験は、都市ごみ焼却施設 B および C にて行った。両焼却施設とも基本的なフローは同じであり、Figure 4.9 に示した。都市ごみ焼却施設 B は処理能力 180t/d (60t/d × 3 炉)、C 焼却施設は処理能力 180t/d (90t/d × 2 炉) であった。

都市ごみ焼却施設 B については、活性炭噴霧量を 0、50、100mg/Nm³ と吹き込み量を変化させるとともに消石灰の噴霧量も 13、40kg/hr と変化させ、合計 6RUN を行った。バグフィルタ入口温度は通常運転のため 170℃ で維持された。なお、使用消石灰は特号、使用活性炭は NORIT GL-50 である。バグフィルタにおけるこれらの条件の効果を検証するためには、測定時までにはろ布表面のダスト層が更新されている必要がある。例えば都市ごみ焼却施設 B の場合、バグフィルタのろ布は 18 列で 30 分に 1 回払い落としをしたとしても 1 周するまで 9 時間かかる。そのため、前日の夜 (20:00 頃) に運転条件を設定し、13 時間後の翌朝 (9:00 頃) から測定を開始した。排ガスについての測定項目は 6RUN すべてにおいて水銀 (水溶性、非水溶性)、塩化水素濃度、酸素濃度とした。水銀のサンプリングは前段の吸収液を蒸留水、後段は過マンガン酸カリウ

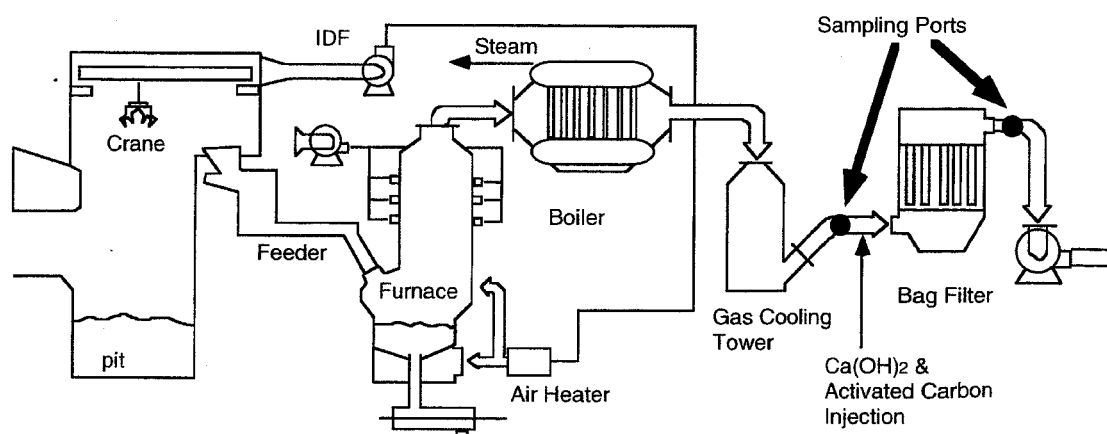


Figure 4.9 Process Flow Diagram in Municipal Solid Waste Incinerator B and C

ム硫酸酸性溶液とし、水溶性水銀と非水溶性水銀を分別定量できるようにした。分析採取量および分析機器の関係から、水銀濃度は $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を定量下限とした。塩化水素濃度はJISK0107に準じて、サンプリングは 0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50mL をいれた吸収ビンに2連続した。RUN1-1、RUN3-1では水銀以外の重金属としてSb、Cd、As、Se、Pb、Co、Cr、Cu、Mn、Snについて測定した。重金属のサンプリングは、ダスト中濃度とガス状濃度とを分けて測定した。ガス状の重金属のサンプリングはJISK0223のガス状セレンの測定方法を参考にして、円筒ろ紙後に(1+13)の硝酸溶液 50mL をいれた吸収ビンに2連続した。Crは吸光光度法、Sb、Se、SnはICP質量分析法、残りの元素は原子吸光法により分析した。

また、都市ごみ焼却施設Bで得られた飛灰の持つ水銀除去特性を詳しく調べるため、実機で実験がおこなわれた際に採取した6種類のBF灰を用いて、第2章で述べたラボスケールの実験と同様の水銀除去実験をおこなうこととした。なお、基本実験条件としては、空気雰囲気、水分20%、 160°C 、層厚5mmでおこなった。

C焼却施設については、活性炭噴霧量を $0, 100\text{mg}/\text{Nm}^3$ と変化させて活性炭噴霧効果を確認した。この焼却施設についても消石灰は特号、活性炭はNORIT GL-50を使用した。

なお、バグフィルタ灰中の未燃炭素含有量については全ての灰で測定し、他の重金属などの項目についてはRUN B-1-2、RUN B-2-2、RUN B-3-2、RUN C-1-1、RUN C-1-2、RUN C-1-3について分析した。未燃炭素は酸処理後にCHNコーダーで炭素量を測定した。BF灰中の重金属は、蛍光X線分析装置およびICP発光分析装置により分析した。

4.3.2 実験結果および考察

4.3.2.1 活性炭噴霧による水銀除去効果

都市ごみ焼却施設Bにおける実験結果をTable4.3に、都市ごみ焼却施設Cにおける実験結果をTable4.4に示した。都市ごみ焼却施設Bではバグフィルタ入口水銀濃度が低いため、活性炭噴霧量と総水銀除去率の関係があまりはっきりしなかったが、都市ごみ焼却施設Cでは活性炭噴霧しない場合は水銀除去率は27.7、43.2%であったのが、活性炭噴霧($100\text{mg}/\text{Nm}^3$)した場合は98.4%となり、顕著な効果がみられ、流動床式焼却炉の排ガスにおいてもその効果が確認された。

この傾向を確認するため、都市ごみ焼却施設Bで得られた飛灰を用いて、ラボスケールでの水銀除去実験をおこなった。実験結果をTable4.5およびFigure4.10に示す。Figure4.10からは、活性炭吹き込みなしの飛灰(RUN1-1、RUN1-2)と活性炭を吹き込

Table 4.3 The Results of Mercury Removal Experiments in Municipal Solid Waste Incinerator B

RUN	Inlet Concentration (mg/Nm ³)			Outlet Concentration (mg/Nm ³)			Hg Reduction Ratio(%)			O ₂ Conc. (%)	BF Inlet Temperature (°C)	Activated Carbon Injection (mg/Nm ³)	HCl Conc. (ppm)		Ca(OH) ₂ Injection (kg/hr)
	Water Soluble	Water Insoluble	Total	Water Soluble	Water Insoluble	Total	Water Soluble	Water Insoluble	Total				Inlet	Outlet	
B-1-1	0.004	0.008	0.012	0.003	<0.001	<0.004	25.0	>87.5	>66.7	13.0	170	0	162	56	13
B-1-2	0.004	0.005	0.009	0.002	<0.001	<0.003	50.0	>80.0	>66.7	13.0	170	0	137	7.4	40
B-2-1	0.013	0.003	0.016	<0.001	<0.001	<0.002	>92.3	>66.7	>87.5	13.0	170	50	195	29	13
B-2-2	0.005	0.002	0.007	<0.001	<0.001	<0.002	>80.0	>50.0	>71.4	12.9	170	50	118	5.5	40
B-3-1	0.005	0.002	0.007	<0.001	<0.001	<0.002	>80.0	>50.0	>71.4	12.9	170	100	169	53	13
B-3-2	0.038	0.004	0.042	<0.001	<0.001	<0.002	>97.4	>75.0	>95.2	12.5	170	100	271	20	40

Table 4.4 The Results of Mercury Removal Experiments in Municipal Solid Waste Incinerator C

RUN	Inlet Concentration (mg/Nm ³)			Outlet Concentration (mg/Nm ³)			Hg Reduction Ratio(%)			O ₂ Conc. (%)	BF Inlet Temperature (°C)	Activated Carbon Injection (mg/Nm ³)
	Water Soluble	Water Insoluble	Total	Water Soluble	Water Insoluble	Total	Water Soluble	Water Insoluble	Total			
C-1-1	0.027	0.003	0.030	0.021	0.001	0.022	23.8	66.7	27.7	13	161	0
C-1-2	0.017	0.003	0.019	0.010	0.001	0.011	42.5	48.0	43.2	13.2	163	0
C-2	0.052	0.004	0.056	0.000	0.001	0.001	99.2	87.2	98.4	12	176	100

んだ飛灰とでは、水銀の形態に関係なく、水銀除去率に明確な差があり、活性炭噴霧効果がラボスケール試験からも再確認された。これは、これまで行ってきた活性炭添加による水銀除去実験などのラボスケール実験が、実機での現象を再現できている確認にもなった。活性炭噴霧量 50mg/Nm³ の飛灰 (RUN2-1、RUN2-2) に比べて、活性炭噴霧量が 100mg/Nm³ の飛灰 (RUN3-1、RUN3-2) の方が水銀除去率がやや高かった。残念ながら、この焼却炉ではダスト濃度を測定しなかった。しかし、一般に集じん機入口でのダスト濃度はストーカタイプよりも流動床焼却炉の方が大きいことが知られている。また、もともとの飛灰中の未燃炭素含有量は後述するが、噴霧した活性炭を含めて 1% 強であったことから、4.2 節のテストバグフィルタでの実験と異なり、100mg/Nm³ の方が除去率は高くなったと考えられた。しかし、ラボスケールの実験から活性炭噴霧量が 50mg/Nm³ でも十分な水銀除去能を得ることが可能であると推測された。

4.3.2.2 消石灰吹き込み量が水銀除去に及ぼす影響

消石灰噴霧の効果については、Table 4.3 および Table 4.5 からは消石灰吹き込み量が水銀除去に与える影響はないものと考えられた。

消石灰噴霧については、東京都の研究では消石灰噴霧量が多くなるにつれて水銀除去率が高くなるという報告がなされているが¹⁹⁾、逆に消石灰噴霧をおこなえば水銀除去率が低下するということを指摘している報告もある^{20, 21)}。後者の報告では、塩化第

Table 4.5 The Results of Mercury Removal Lab-scale Experiments using Fly Ash from MSWI B

No.	Mercury Form	Temp. (°C)	Moisture (%)	HCl Conc. (ppm)	Thickness (mm)	Weight (g)	Continuous Mercury Analyzer (μg/Nm³)		Wet Absorption Method (μg/Nm³)						Removal (%)	
							Inlet	Outlet	Inlet			Outlet			Continuous Mercury Analyzer	Wet Absorption Method
									Water Soluble	Water Insoluble	Total Mercury	Water Soluble	Water Insoluble	Total Mercury		
Run 1-1	M-Hg	160	20	0	5	5.58	888	530	124	870	994	440	107	548	40.3	44.9
	HgCl ₂	160	20	1	5	4.71	755	542	815	27.2	842	466	98.6	564	28.2	33.0
Run 1-2	M-Hg	160	20	0	5	4.83	947	467	108	806	915	323	156	479	50.7	47.7
	HgCl ₂	160	20	1	5	4.77	727	478	773	19.5	793	362	126	488	34.3	38.5
Run 2-1	M-Hg	160	20	0	5	4.79	900	29	50.1	988	1038	27.5	14.7	42.2	96.8	96.0
	HgCl ₂	160	20	1	5	4.92	743	122	1139	24.2	1163	133	32.9	165	83.6	85.8
Run 2-2	M-Hg	160	20	0	5	5.84	903	65	35.4	986	1022	56.1	40.4	96.5	92.8	90.5
	HgCl ₂	160	20	1	5	5.70	723	58	1115	28.8	1144	145	9.56	154	92.0	86.5
Run 3-1	M-Hg	160	20	0	5	4.99	903	6	29.4	852	881	14.5	12.9	27.4	99.3	96.9
	HgCl ₂	160	20	1	5	4.87	723	63	858	35.0	893	45.9	7.30	53.2	91.3	94.1
Run 3-2	M-Hg	160	20	0	5	4.62	810	30	24.8	722	748	24.6	19.7	44.3	96.3	94.1
	HgCl ₂	160	20	1	5	4.68	690	99	788	20.4	809	63.4	17.6	81.0	87.5	90.0

二水銀が消石灰と反応することにより酸化水銀と塩化カルシウムが生成し、その後、酸化水銀からはバグフィルタでは除去されにくい金属水銀蒸気が発生するため水銀の流出量が増加すると推測している²²⁾。著者らも2章で述べたように消石灰に塩化第二水銀ガスを通した場合、形態変化を生じ、非水溶性水銀となつてほとんどが除去されない結果となっている。しかしながら、2章において酸化水銀と塩化カルシウムを混合し加熱した場合は、逆に流出してくる水銀は90%以上が水溶性水銀であったことから、必ずしも酸化水銀になると、金属水銀が生じるわけでもない。また、飛灰中での除去機構解明のところで提示したように、飛灰による水銀の除去には塩化カルシウムなどの塩化物と水銀の接触およびその場での反応により、飛灰中で固定されるか流出するかが決まるため、一概には結論づけることはできない。したがって、現実にはNebelらの報告と同じように、消石灰噴霧量と水銀除去率との間に相関がみられないと考えておくことが必要であると考えられる。

4.3.2.3 水銀形態による水銀除去特性

興味深い現象としてこれまで、実験室ベースの結果においても過

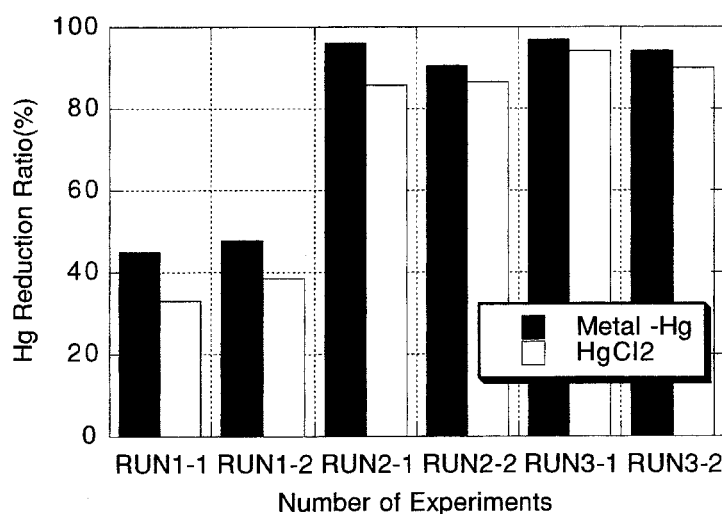


Figure 4.10 The Results of Mercury Removal Lab-scale Experiments using Fly ash from MSWI B

去の研究者の報告においても塩化第二水銀を主体とした水溶性水銀の方が飛灰により除去しやすく、金属水銀を主体とした非水溶性水銀の方が除去しにくいと考えられてきた。しかし、活性炭噴霧をしない状態での流動床焼却排ガスに対しては、水溶性水銀の除去率は非水溶性水銀の除去率よりも低くなっていた。これはTable4.3、4.4をみてもわかるように都市ごみ焼却施設B、Cともに共通してみられた現象であった。活性炭噴霧をおこなうと、水溶性水銀も高効率で除去された。Figure4.10に示すように、ラボ実験においても、すべての飛灰で塩化第二水銀より金属水銀に対する除去率の方が高くなる結果となった。しかも、反応容器出口での水溶性水銀の割合が、これまでのラボ試験に比べて非常に高く、金属水銀を供給した場合は6RUNのうち3RUNまでが水溶性水銀が増加しており、明らかに塩化・酸化作用が確認された。もちろんこの塩化・酸化作用はストーカ式焼却炉のバグフィルタ灰にも認められたが、流動床式焼却炉のバグフィルタ灰はこの塩化・酸化作用が非常に大きいといえる。都市ごみ焼却施設Bで採取した飛灰は、たとえ活性炭を吹き込んでいる場合でも未燃炭素含有率は非常に小さく、この実験での最大量である100mg/Nm³の濃度で活性炭を吹き込んだ場合でも、飛灰中では1%強の未燃炭素含有率にしかない。この未燃炭素含有率の少なさが、水溶性水銀から非水溶性水銀への形態変化を押さえ、塩化・酸化作用の影響を大きくしているものと考えられた。また、同時に流動床式焼却炉では燃焼で生じた灰の大半が飛灰となり、ボトムアッシュとして炉内に残る灰が非常に少ないため、ストーカ炉のバグフィルタ灰に比べて灰組成が異なる。灰組成を

Table4.6に示した。流動床式焼却炉のバグフィルタ灰は主成分であるカルシウムや塩素などの濃度は大きく変わらないが、全体に金属類の濃度が高く、ストーカ炉飛灰での濃度が比較的低い鉄や銅などの濃度が高く、塩化カルシウムだけでなくこれら元素の塩化・酸化作用が大きいと考えられた。特に塩化鉄は、塩化カルシウムと同じような作用をもたらすことは既に前に示している。また、塩化銅について

Table 4.6 Compostion of Fly ash from MSWI B & C

	Unit	RUN1-2	RUN2-2	RUN3-2	C-1-1	C-1-2	C-2
Ca	mg/kg	278000	245000	268000	297000	317000	323000
O	mg/kg	236000	239000	252000	250000	261000	246000
Cl	mg/kg	169000	150000	163000	144000	133000	132000
Si	mg/kg	72900	85400	76900	64700	59700	52400
C	mg/kg	49900	53100	53000	38700	41200	68200
Al	mg/kg	37600	45600	34200	38500	37400	33300
Na	mg/kg	34700	35300	28700	39000	35000	34300
K	mg/kg	28000	27900	26300	26500	22700	22300
Fe	mg/kg	23600	40900	20400	26800	23900	24900
Mg	mg/kg	21700	23500	25600	22600	21000	19000
S	mg/kg	13100	13200	12600	11700	10800	9360
Ti	mg/kg	12500	13800	12600	11500	12900	10700
P	mg/kg	7110	8750	8040	10600	9520	9250
Zn	mg/kg	6760	7550	6390	6160	4410	6350
Cu	mg/kg	4120	4420	4160	5510	5100	4880
Pb	mg/kg	1900	1660	2410	1680	1200	1560
Br	mg/kg	1090	1530	1870	332	369	358
Mn	mg/kg	1080	1440	856	1470	990	911
Cr	mg/kg	789	458	496	516	442	341
Sr	mg/kg	598	593	633	516	721	576
Ni	mg/kg	124	126	155	122	108	117
Unburned Carbon	%	0.19	0.7	1.33	0.26	0.75	0.94

Table 4.7 The Results of Metals Removal in Municipal Solid Waste Incinerator B

	RUN1-1							RUN3-1						
	Inlet Concentration			Outlet Concentration				Inlet Concentration			Outlet Concentration			
	In Dust mg/Nm ³	In Gas mg/Nm ³	Total mg/Nm ³	In Dust mg/Nm ³	In Gas mg/Nm ³	Total mg/Nm ³	Removal (%)	In Dust mg/Nm ³	In Gas mg/Nm ³	Total mg/Nm ³	In Dust mg/Nm ³	In Gas mg/Nm ³	Total mg/Nm ³	Removal (%)
T-Cr	1.64	<0.002	1.64	<0.002	<0.002	<0.004	>99.7	1.48	<0.002	1.48	<0.002	<0.002	<0.004	>99.7
Pb	6.87	<0.01	6.87	<0.01	<0.01	<0.02	>99.7	8.26	<0.01	8.26	<0.01	<0.01	<0.02	>99.7
Cd	0.12	<0.002	0.12	<0.002	<0.002	<0.004	>96.6	0.19	<0.002	0.19	<0.002	<0.002	<0.004	>97.8
Mn	9.19	<0.005	9.19	<0.005	<0.005	<0.01	>99.8	6.40	<0.005	6.40	<0.005	<0.005	<0.01	>99.8
Cu	31.2	<0.005	31.2	<0.005	<0.005	<0.02	>99.9	16.2	<0.005	16.2	<0.005	<0.005	<0.02	>99.8
Co	0.31	<0.005	0.31	<0.005	<0.005	<0.03	>90.3	0.18	<0.005	0.18	<0.005	<0.005	<0.03	>83.3
As	0.02	<0.001	0.02	<0.001	<0.001	<0.002	>90	0.02	<0.001	0.02	<0.001	<0.001	<0.002	>90
Se	0.01	0.006	0.016	<0.001	<0.001	<0.002	>87.5	0.02	<0.001	0.02	<0.001	<0.001	<0.002	>90
Sb	0.10	<0.001	0.10	<0.001	<0.001	<0.002	>98	0.41	<0.001	0.41	<0.001	<0.001	<0.002	>99.5
Sn	0.80	<0.001	0.80	<0.001	<0.001	<0.002	>99.7	1.43	<0.001	1.43	<0.001	<0.001	<0.002	>99.8

は、本研究では確認していないが、ダイオキシン類の再合成の有名なオキシ塩素化触媒として知られていることから^{23, 24)}、おそらくこの水銀の塩化・酸化にも大きな影響を及ぼすものと推測される。

4.3.2.4 水銀以外の金属の除去結果

Table4.7に水銀以外の金属の除去結果を示した。バグフィルタ入口においてRUNB-1-1のSeのみ、ガス中濃度が検出された。それ以外の元素については、定量下限を下回っていた。つまり、水銀とSe以外の元素については、この温度では全てがダスト中に含まれるものであるといえる。バグフィルタ出口においては全ての元素でダスト中およびガス中ともに定量下限であった。したがって、ダスト捕集効率の高いバグフィルタでは、水銀以外の金属はほぼ完全に除去されることが考えられた。井手らの結果によると若干クロムの除去率が低い、カドミウム、鉛、亜鉛、ヒ素の除去率は本実験と変わらず、ほぼ100%に近かった²⁵⁾。したがって、水銀の挙動を把握し、水銀に対する対策を立てることは最も優先度が高く、そのことによって都市ごみ焼却施設における排ガス中の金属対策が図れることが再確認された。

4.4 おわりに

本章では、実焼却排ガスにおける活性炭噴霧が水銀除去に及ぼす影響を把握するため、ストーカ炉においては長期間にわたってバグフィルタテスト機を用いて実験を行った。また、流動床式焼却炉排ガスにおける水銀除去特性および活性炭噴霧の影響を把握するための実験を行った。以下に、主な成果を示した。

- 1) バグフィルタ入口の水銀濃度は1.5～459 $\mu\text{g/Nm}^3$ で、算術平均濃度は32.6 $\mu\text{g/Nm}^3$ であった。累積相対頻度の50%時の濃度は14.3 $\mu\text{g/Nm}^3$ であった。
- 2) 活性炭噴霧位置はスプレー塔内部と出口とに分けて実験を行ったが、水銀除去率に

は統計的有意差は認められなかった。活性炭噴霧の有無には統計的有意差が認められ、噴霧しない時に比べて、20～30%以上除去率が高くなった。50mg/Nm³の吹き込み量で70%以上削減できることがわかった。

3) 排ガス温度が低くなると水銀除去率が高くなる傾向があった。差圧については、排ガス温度により除去率への差圧の影響が異なった。入口濃度が下がると除去率は極端に下がり、その関係はLangmiur型の吸着等温式の形により整理できることがわかった。

4) 測定した90データを用いて、 $\ln(100 - \eta)$ を目的変数として、重回帰分析を行った結果、排ガス温度、活性炭噴霧濃度、入口水銀濃度が説明変数として採用され、式(4.5)に示す予測式が得られ、重相関係数は0.859で、自由度調整済み寄与率は0.726であった。水銀除去率が低い場合は、予測値と観測値の解離が大きかったが、除去率80%以上の場合には、予測値と観測値は良く一致していた。また、入口水銀濃度および活性炭噴霧濃度の除去率への寄与が大きかった。

5) 予測式から得られた水銀除去率から、排ガス温度が高く、入口水銀濃度が高い場合は、活性炭噴霧の効果が高いことが示された。

6) 流動床式焼却炉におけるバグフィルタ実機による水銀除去実験においても活性炭噴霧の効果が確認された。50mg/Nm³で十分効果があることが確認された。消石灰の吹き込みは水銀除去に影響を与えないことが確認された。

7) B、C両施設において金属水銀の除去率の方が塩化第二水銀の除去率よりも高く、流動床焼却飛灰はストーカ焼却飛灰よりも塩化・酸化作用が大きいと考えられた。

第4章参考文献

- 1) (財) 廃棄物研究財団：高効率かつコンパクトな排ガス処理技術開発プロジェクト平成4年度報告書（1993）
- 2) 村井正和、中川伊造、本多俊郎、前田典生：ごみ焼却炉排ガス中の乾式水銀除去特性、第12回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.168-170（1991）
- 3) 岡田光浩、小瀬公利、小野典彦、魚屋和夫、武井彰：都市ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.257-260（1990）
- 4) 竹下隆三、福崎実、萩原均、札本泰克、三樹真：バグフィルタによる都市ごみ焼却炉排ガス中の微量有害物質除去、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.162-164（1992）
- 5) B. Brown and K.S. Felsvang: Control of Mercury and Dioxin Emissions from United States and European Municipal Solid Waste Incinerators by Spray Dyer Absorption Systems, *the Second Conference on Municipal Waste Combustion*, Tampa, Florida, pp.675-705（1991）
- 6) M. J. Clarke: A Review of Activated Carbon Technologies for Reducing MSW Incinerator Emissions, *the Second Conference on Municipal Waste Combustion*, Tampa, Florida, pp.975-994（1991）
- 7) L. Liberti, M. Notarnicola and L. Swanson: Mercury Removal with Powdered Activated Carbon from Flue Gases at the Coriano Municipal Solid Waste Incineration Plant., *Waste Management & Research*, Vol.16, No.2, pp.183-189（1998）
- 8) K. L. Nebel, D. M. White, C. R. Parrish, T.G. Zirkle, M.A. Palazzolo and M. W. Hartman: Emission Test Report, OMSS Field Test on Carbon Injection for Mercury Control, *EPA-600/R92-192*, September（1992）
- 9) 西谷隆司：ごみ焼却工場排ガス中の水銀処理技術の最新動向、PPM、No.4、pp.50-58（1995）
- 10) 谷川昇、浦野紘平：都市ごみ焼却に伴う大気環境への水銀の排出量と排出削減量、廃棄物学会論文誌、Vol.9、No.5、pp.181-187（1998）
- 11) 内田治：すぐわかる EXCEL による統計解析、東京図書（1996）
- 12) 池田貞雄、松井敬、冨田幸弘、馬場善久：統計学、内田老鶴圃（1991）
- 13) 繁榊算男、柳井晴夫、森敏昭：Q&Aで知る統計データ解析、サイエンス社（1999）
- 14) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫：吸着の科学、丸善（1991）
- 15) 橋本健治：反応工学、培風館（1993）
- 16) 高岡昌輝、武田信生、岡島重伸：飛灰等の粉粒体による排ガス中の水銀除去に関する基礎的研究、廃棄物学会論文誌、Vol.6、No.6、pp.235-244（1995）
- 17) 高岡昌輝、武田信生、藤原健史：模擬飛灰を用いた金属水銀ガスの除去機構に関する実験的研究、大気環境学会誌、Vol.35、No.1、pp.51-62（2000）
- 18) 西谷隆司、伊藤尚夫、福永勲、井上善介：焼却工場排ガス中の水銀の挙動に及ぼす

- 塩化水素ガスの影響について、第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.261-264 (1990)
- 19) 東京都清掃局：清掃工場から排出されるダイオキシンに関する調査報告書、pp.2_67-2_91 (1988)
- 20) Test Report for Air Compliance Tests at Stanislaus Waste-to-Energy Company. Prepared for Ogden Projects, Inc., Fairfield, NJ, for submittal to Stanislaus Air Pollution Control District, Modesto, CA, by Energy Systems Associates, Tustin, CA, February (1989)
- 21) 西谷隆司、福永勲、井上善介：排ガス中水銀の乾式除去に関する基礎的実験、第2回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.397-400 (1991)
- 22) T. G. Brna, J. D. Kilgroe and C. A. Miller: Reducing Mercury Emission from Municipal Waste Combustion with Carbon Injection into Flue Gas, U. S. EPA, Research Triangle Park, NC (1992)
- 23) L. Stieglitz and H. Vogg: Carbonaceous Particles in the Fly ash - A Source for the Formation of PCDD/PCDF in Incineration Process, *ISWA88 Proceedings of 5th International Solid Waste Conference*, Vol.1 pp.331-335 (1988)
- 24) R. Addink and K. Olie: Mechanism of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.29, No.6, pp.1425-1435 (1995)
- 25) 井手義弘：都市ごみ焼却プラントにおける燃焼制御を伴う有害ガス処理プロセス設計の研究、京都大学博士論文 (1993)

第5章 乾式還元プロセスを用いた水銀連続分析計に関する研究

5.1 はじめに

環境大気中への水銀排出のうち、人為的発生源の約87%は都市ごみ焼却炉、石炭火力発電所、医療廃棄物焼却炉などの燃焼発生源からの排出であると見積もられている¹⁾。また、水銀は人為的あるいは自然（火山等）発生源から一旦大気中に放出された後、乾性あるいは湿性沈着し、海洋あるいは淡水、土壌へ取り込まれる。しかし、その特異的な揮発性ゆえに再放出する結果、大気中では常にある量が貯蔵されていると考えられている²⁾。したがって、できるかぎり大気中での貯蔵量を削減するようにしていかなばならず、これには国際的な取り組みも必要であるとされている。ゆえに、大気環境濃度や発生源での排ガス中濃度の把握が必要であり、特に大気中への寄与が最も大きいと考えられる燃焼排ガス中の水銀濃度のモニタリングが重要である。現在、アメリカではこの水銀連続モニタリングのための装置の評価に関するプログラム（ETVプログラム）が始まっており、様々な方法が検討されつつある³⁾。

岩崎らは、排ガスと還元液を連続的に接触させてガス中の水銀化合物を金属水銀に還元し、冷原子吸光光度計に連続的に導入して排ガス中の水銀濃度を計測するという装置を開発している^{4, 5)}。現在ではこの原理を用いた水銀連続分析計（従来型）がJIS化されているが、硫酸酸性の塩化第一スズ溶液などの還元液を常に供給しているため溶液を大量に消費し、その廃水処理も必要となるなどメンテナンスやコストの面で問題がある。

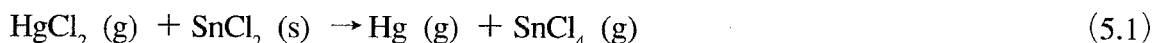
この問題を解決するため還元剤として溶液を用いず、粒状の金属スズを充填した層を通過させることによって酸化された状態の水銀を乾式還元するプロセスが検討され、過去に都市ごみ焼却炉実排ガスをサンプルとした実験が行われている。この報告からは、94%以上の水銀還元率が得られたことが報告されているが⁶⁾、実排ガスでの実験ゆえに乾式還元プロセスに及ぼす影響因子をはっきりさせることができず、装置設計を行ううえで、還元能に悪影響を与える要素やその対策といった点については示されていない。

本章では、乾式還元プロセスを用いた水銀連続分析計を実用化するために、必要な塩化水素濃度、排ガス中の水分率、還元部温度の因子が還元能にどのような影響を与えるかを把握するため、実験室内で模擬ガスを用いた塩化第二水銀ガスの乾式還元実験を行った。さらに、表面分析方法の一つの手法であるX線光電子分光分析装置を用いて、乾式還元部内の金属スズ表面での反応を解析した。

5.2 乾式還元部への影響因子の同定

5.2.1 概説

乾式還元部に充填されたスズが還元剤として作用するためには塩化第一スズの形に変化しなければならないと考えられるが、近年ではバグフィルタと消石灰噴霧を組み合わせる方法などによって排ガス中の塩化水素濃度が大きく低下してきているため、上記で提案されている粒状の金属スズの充填層で乾式還元できるかどうかを確かめなければならない。また、塩化第二水銀の還元反応機構自体は次の式 (5.1) のように推測されているが、未だ検証されておらず、明らかにする必要がある。



ゆえに、本節では、まず粒状の金属スズを充填した層に対する塩化水素濃度、水分率、還元部温度が還元能にどのような影響を与えるかを確かめた。高濃度の塩化水素を通じると高い還元能がみられたため、金属スズを塩酸に一定時間浸漬させる（以下、塩酸プレコートと呼ぶ）ことにより、表面の塩化割合を変化させることとした。次に、表面の塩化割合を変化させた金属スズを用いて塩酸プレコート条件が還元能に及ぼす影響と共存ガス雰囲気の影響を塩化第二水銀の還元率の経時変化をおうことで把握した。また、この充填層を用いた時の物質収支からスズ表面で起きている反応機構について推定した。

5.2.2 実験方法

5.2.2.1 実験装置

実験装置は、1) 水銀ガス生成・供給部、2) 乾式還元部、3) ガス測定部に大別することができる。Figure 5.1 に実験装置の基本フローを示した。

1) 水銀ガス生成・供給部

塩化第二水銀 (HgCl_2) ガスは、塩化第二水銀溶液 (30mg-Hg/L) をマイクロフィーダにより、水分調整部を通過した後のガス中に注入気化させることによって発生させた。塩化第二水銀は 120℃ で約 10^{-3} atm (約 10g/Nm³) 程度の蒸気圧を持つことから完全に気化することができる⁷⁾。この注入気化部分は 130℃ 前後に維持し、マイクロフィーダをコントロールすることにより、ガス中の水銀濃度を 50～100 μ g/Nm³ に調整した。水分調整部では、蒸気発生用ビンを恒温槽内で所定の温度に保つことで一定の水分を含ませた。調整された水銀ガスは、バグフィルタの運転条件を想定して 160℃ に保たれた恒温槽内で予熱した。塩化水素ガスや二酸化窒素、一酸化窒素を共存させる場合は、水分調整部の後から供給した。

2) 乾式還元部

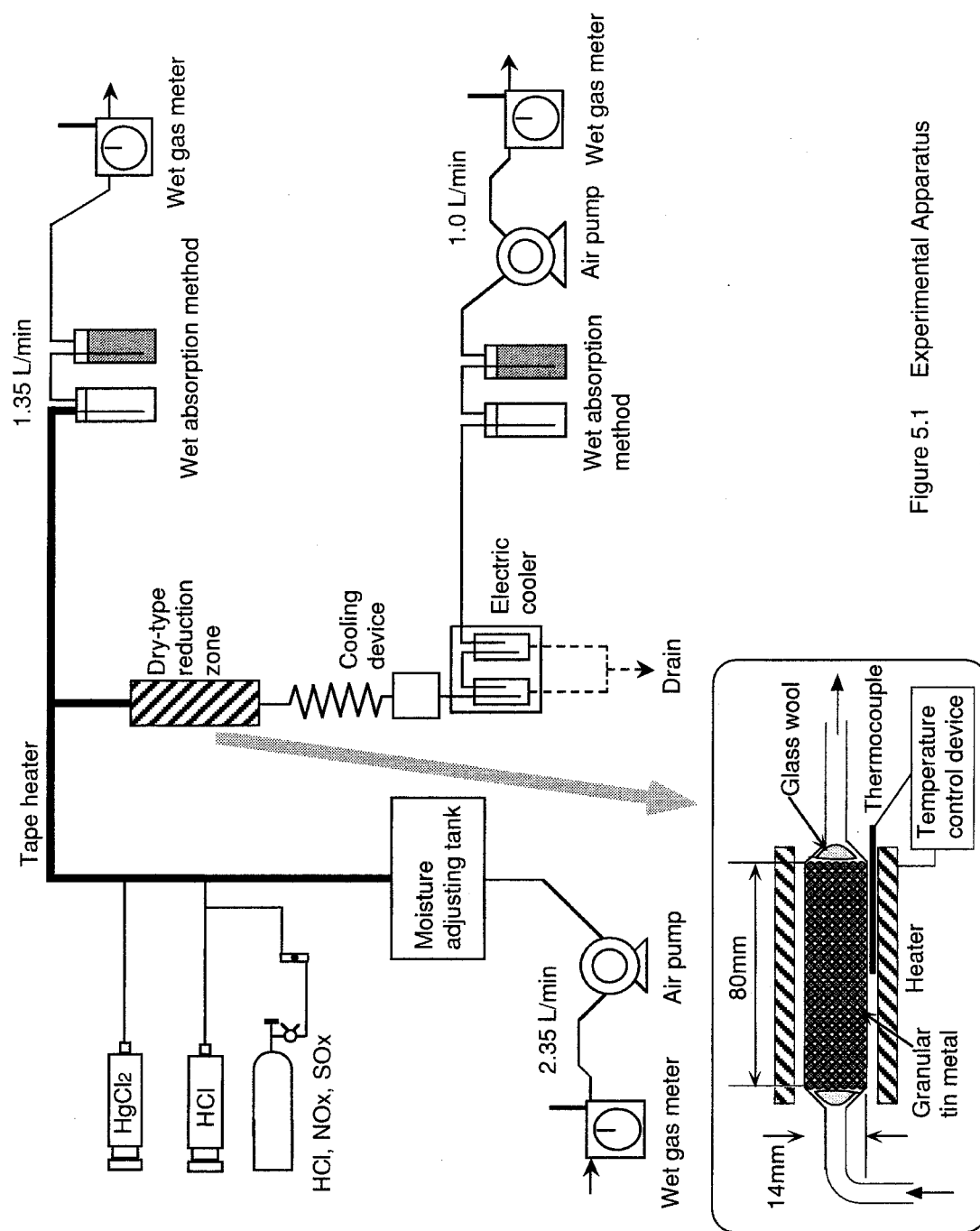


Figure 5.1 Experimental Apparatus

乾式還元部は、パイレックスガラス製の管内に粒状の金属スズ（関東化学製、特級、粒径約2.8mm）もしくは表面を塩化させた（塩酸でプレコートした）金属スズを充填した。このガラス管に加温帯を巻きつけ、自動温度調節器により所定の温度に維持した。

3) ガス測定部

還元部出口からサンプリングラインに至る経路は、蛇管式冷却管および電子クーラーによりガスを冷却し、水分は凝縮させてドレンとして系外に引き抜いた。総流量は2.35L/minで、乾式還元部を通過するガス量は1L/minとし、通過前の湿式吸収法で残りのガス量（1.35L/min）をサンプリングした。

水銀濃度は還元部通過前後で JIS K 0222 に準拠した湿式吸収法により測定した。湿式吸収の吸収液は、1段目が蒸留水、2段目が硫酸（1+15）と0.3w/v%過マンガン酸カリウム溶液を50mLずつ等量混合したもので、両段とも液量は100mLとした。このように分けることによって、還元部通過前、通過後のそれぞれの水溶性、非水溶性水銀の存在率を求め、還元率を算出した。湿式吸収法の1回のサンプリング時間は2時間であり、長時間にわたる場合は約12時間おきに2時間のサンプリングを行った。ドレンは、重量と含まれる水銀の量を手分析によって測定した。水溶液中の水銀の定量は還元気化水銀測定装置（RA-2、日本インスツルメンツ製）を用いた。

5.2.2.2 実験条件

各要素について、実プラントの現状や他研究者の報告⁶⁾を検討しながら、本実験の基本的な実験条件を設定した。実験条件をTable5.1にそれぞれまとめた。

1) 水銀種および濃度

都市ごみ焼却炉における排ガス処理設備直前のガス中の水銀の形態は、約60%以上が水溶性水銀で残りが非水溶性水銀であるとされており、水溶性水銀のほとんどが塩化第二水銀、非水溶性水銀のほとんどが金属水銀であると考えられる^{8, 9)}。また水銀濃度は、10年以

Table 5.1 Experimental Conditions

Gas condition	
Mercury species	HgCl ₂
Mercury concentration	50~100 µg/Nm ³
Gas temperature	160 °C
Moisture	30 %
Atmosphere	air
HCl gas concentration	0*, 1, 10* or 600 ppm
SO ₂ gas concentration	0* or 120 ppm
NO gas concentration	0* or 80 ppm
Dry-type reduction zone condition	
Flow rate in reduction zone	1.0 L/min
Temperature in reduction zone	100, 150, 160*, 190* or 200 °C
Packing material (Reducing agent)	granular tin metal or granular tin metal impregnated with HCl solution (1N, 0.01N, 0.001N or 0.0001N)
Quantity of packing material	32g
Volume of reduction zone	ø14×80mm
Sampling period of wet absorption method	120 min

*:main experimental condition

上前に比べて乾電池の無水銀化などの寄与により低下しつつあり、前章においてもこのことが確認された。本研究では塩化第二水銀ガスを $50\sim 100\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ の濃度とすることにした^{10, 11)}。

2) ガス雰囲気

水銀と酸素の反応は気相反応においては考慮する必要がないが、活性炭や飛灰と水銀との不均一反応を考える場合は、酸素の存在により挙動が異なることが報告されている¹²⁾。したがって、都市ごみ焼却炉排ガスを模擬するために酸素存在下でのベースのガスとして空気雰囲気を採用した。都市ごみ焼却炉排ガスの代表的成分としては、塩化水素、水分、二酸化硫黄、一酸化窒素を考えた。近年の都市ごみ焼却炉ではダイオキシン問題を契機にバグフィルタと乾式あるいは半乾式の酸性ガス処理と組み合わせによる処理がなされ、塩化水素除去率の高いプラントでは出口濃度が10ppmを下回るところもある¹³⁾。塩化水素は還元能に大きな影響を及ぼすことが推測されることから、本実験では低濃度の塩化水素でも高還元率を維持できることを目指し、塩化水素濃度0、10ppmを中心に実験を進めた。塩化水素濃度が還元率に与える影響を検討する場合は、0、1、10、600ppmに変化させた。

水分は、実ガス中の割合を参考に水分率30%を基本にした。水分の影響を確認する実験では、0.6、10、20%に変化させた。

二酸化硫黄および一酸化窒素については、ボンベから所定量を導入し空気で希釈することによりそれぞれ、約120ppm、約80ppmの濃度となるよう供給した。これらの濃度は都市ごみ焼却炉排ガス中の濃度と同等以上であり、この濃度で影響がなければ実用に耐えうると判断し、設定した。ただし、これらの物質は、還元能への影響をみる実験だけに用いた。ガス中の塩化水素および二酸化硫黄の濃度はK0107にならい、イオンクロマトグラフィー (HIC-6A：島津製作所製)、一酸化窒素濃度はNO_x計 (NOA-7000：島津製作所製) を用いて測定した。

3) 還元部温度

還元部温度は他研究者の報告により最適とされる $190\pm 5^\circ\text{C}$ ⁶⁾ と想定したバグフィルタ出口温度と同等の160℃を中心に実験を進めた。還元部温度の影響を確認する実験では、100℃、150℃、200℃に変化させた。

5.2.2.3 塩化水素濃度が粒状金属スズの還元能に及ぼす影響

塩化水素濃度、水分率、ガス温度が粒状金属スズの還元能に及ぼす影響を把握するために実験を行った。まず、塩化第二水銀ガス濃度を $50\sim 100\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、還元部温度を190℃、ガス中の水分率を30%に固定し、ガス中の塩化水素濃度を0、1、10、600ppm

に段階的に2時間ごとに变化させて行った。次に、一旦600ppmの塩化水素により曝露された粒状金属スズを用いて、再度段階的に2時間単位で塩化水素濃度を0、1、10ppmに変化させ、曝露後の金属スズへの塩化水素濃度の影響を確認した。さらにこの実験に引き続き、塩化水素濃度を10ppmと固定し、水分率を0.6、10、20%と変化させて水分率の影響を確認した。

最後に、同じ粒状金属スズを用いて乾式還元部温度190℃、塩化水素600ppm、水分30%の条件下で実験を行った後に、乾式還元層の温度を100℃、150℃、200℃に2時間ずつ変化させて、塩化水素10ppm、水分30%の条件下で乾式還元部の温度変化による還元率の違いを調べた。

5.2.2.4 塩酸プレコート条件の違いが還元能に及ぼす影響

金属スズ表面の塩化割合と還元率の関係を明らかにするために、あらかじめ金属スズ表面を塩酸溶液に浸漬させることにより塩化させて実験に用いた。

塩酸プレコートは、1N、0.01N、0.001N、0.0001Nの塩酸10mLと粒状金属スズ約2gをそれぞれの磁製皿に入れ、2時間静置させる方法で行った。表面に塩化第一スズが生成しているかどうかを確認するために、塩酸プレコート前後の金属スズの重量を測定し、用いた塩酸、洗浄水をICP発光分析(ICPS--8000、島津製作所製)にかけ、溶解しているスズを定量した。金属スズは非水溶性、塩化第一スズは水溶性であることを利用した¹⁴⁾。

塩酸プレコートされた金属スズによる塩化第二水銀還元実験では、還元部温度は160℃、ガス中の水分率は30%とした。塩化水素濃度は雰囲気中に全く塩化水素がないような場合でも還元能を長く維持できるかを確かめるために0ppmとした。実験は各プレコート条件での還元率の経時変化を求め、還元率が比較できるところまで行った。一部の条件では、還元率の顕著な低下がみられた時点で塩化水素を還元部に流すことにより、還元能を回復させることができるかどうかを確かめた。

5.2.2.5 塩酸プレコートされた金属スズの還元能に及ぼすガス雰囲気の影響

塩化水素、水分以外の都市ごみ焼却炉排ガス中の代表的なガス状成分が乾式還元部にどのような影響を与えるかを把握するために、二酸化硫黄あるいは一酸化窒素を空気に混合したガス雰囲気のもとで、0.001Nの塩酸で2時間プレコートした粒状金属スズに対して実験した。0.001Nの塩酸プレコート条件を選んだ理由は、最も還元能の低下が早いためにガス雰囲気の影響が判定しやすいと判断したからである。還元部温度は160℃、ガス中の水分率は30%で、塩化水素濃度は0ppmとした。さらに還元能が低

下した場合、600ppm の塩化水素ガスを 10 分間注入し、還元能を回復させることができるかどうかについても調べた。

5.2.2.6 乾式還元部内での反応機構の推定

乾式還元部内での塩化第二水銀の乾式還元反応は、式 (5.1) によることが過去の研究によって推測されているが³⁶⁾、検証されおらず、還元部内で生じている反応を明らかにする必要がある。塩化第二スズ (SnCl_4) は沸点が 114°C と低いため¹⁵⁾、還元部通過後は冷却管内で凝縮し、ドレン中に存在していることが考えられる。したがって、ドレン中の水銀や塩素、スズの量を測定し、各物質のモル比を求め、乾式還元部内で生じている反応を明らかにした。

対象とする測定箇所は、ドレン、冷却管の洗液（水洗液および酸洗液）、湿式吸収びんの 1 段目（入口および出口）、還元部の金属スズ、還元部後部のガラスウールとした。還元部には 1N の塩酸プレコートした金属スズを充填し、サンプル中の各元素の存在量を高めるために、水銀濃度を通常の約 40 倍の $2500 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ とし、サンプリング時間は 6 時間とした。還元部温度は 160°C 、水分率は 30%、塩化水素濃度 0ppm で行った。水銀は還元気化原子吸光法、スズは ICP 発光分析、塩素はイオンクロマトグラフィーにより定量した。還元部の金属スズは実験前後の重量を測定するとともに、蒸留水で洗浄し、洗液中の塩化物イオン濃度からスズ表面の塩素原子の変化量を調べた。ガラスウールについては王水分解を行い、ICP 発光分析によってスズの定量を行った。ただし、スズの収支については、実験前後の重量測定が 1mg 単位でしかできなかったため算出できなかった。

5.2.3 実験結果および考察

5.2.3.1 還元能の評価指標

Figure 5.1 に示したように塩化第二水銀ガスは乾式還元部で還元され、冷却部を通過した後、出口の湿式吸収ビンおよび原子吸光部へ導かれる。本論文では以下の式 (5.2)、式 (5.3) によって、「水溶性水銀の割合」、「還元率」を求め、乾式還元部の還元能を評価した。なお、測定時間は 2 時間であり、還元率はその時間内の平均的な値を表す。

$$\text{水溶性水銀の割合:Ratio}_{\text{D\&S-Hgout}}(\%) = \frac{\text{Hg}_{\text{drain}} + \frac{\text{Ratio}_{\text{S-Hgout}} \times \text{Hg}_{\text{out}} \times V_{\text{B}}}{100}}{\text{Hg}_{\text{drain}} + \text{Hg}_{\text{out}} \times V_{\text{B}}} \times 100 \quad (5.2)$$

$$\text{還元率:Reduction Ratio (\%)} = \frac{\text{Ratio}_{\text{S-Hgin}} - \text{Ratio}_{\text{D\&S-Hgout}}}{\text{Ratio}_{\text{S-Hgin}}} \times 100 \quad (5.3)$$

Hg_{drain} : ドレンに捕捉された水銀量 (μg)

Hg_{out} : 冷却部出口の総水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

$\text{Ratio}_{\text{S-Hgout}}$: 冷却部出口の水溶性水銀の割合 (%)

$\text{Ratio}_{\text{S-Hgin}}$: 乾式還元部入口の水溶性水銀の割合 (%)

V_B : 湿式吸収法に導入されたガス量 (Nm^3)

5.2.3.2 塩化水素濃度が粒状金属スズの還元能に及ぼす影響

塩化水素濃度および水分率が粒状金属スズの還元能に及ぼす影響をFigure5.2に示した。図中の棒グラフの上の数字は実験を行った順番を表す。塩化水素濃度が高い場合は還元率が極めて高かったが、1ppm、10ppmの低濃度域では還元率が50%を下回った。塩化水素が低濃度の場合は粒状金属スズで塩化第二水銀を還元するのは難しいと考えられた。塩化水素が全く存在しない雰囲気では還元率がやや高く、70%程度となった。

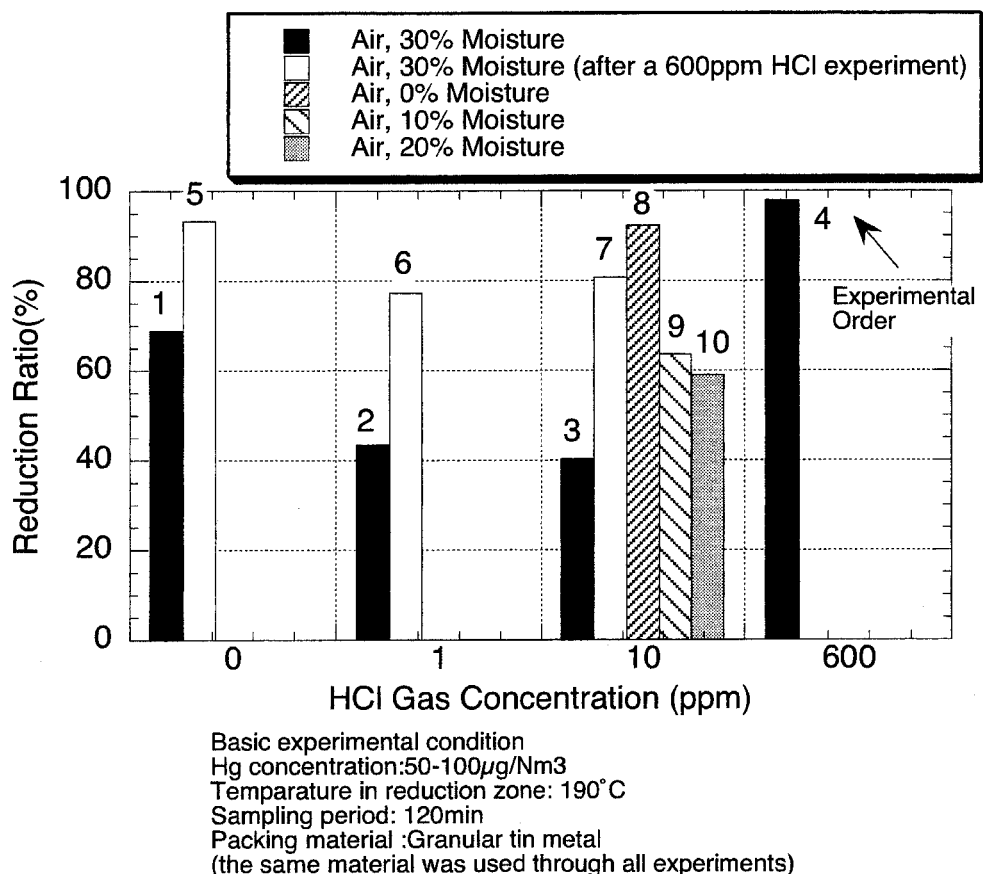


Figure 5.2 The Effect of Atmospheric Condition on Reduction Ratio

熱力学的データから金属スズは塩化第二水銀と反応し、自身が塩化第一スズとなり、塩化第二水銀を還元できるが、酸化スズは塩化第二水銀を金属水銀に還元することはできない。金属スズは空気中では酸化されにくいといわれているが¹⁵⁾、実験を重ねることで金属スズに酸化膜が生成し、還元能が低下したと考えられた。

塩化水素600ppmでの実験後に、同じ粒状金属スズを用いて、段階的に2時間単位で塩化水素濃度を0、1、10ppm（実験番号5、6、7）と変化させて実験すると還元率はかなり回復し、80%程度となった。さらに、水分率の影響を把握するため、続いて段階的に2時間単位で水分率を0.6、10、20%に変化させた。水分率0.6%の時は90%超える還元率を示したが、10%、20%では60%程度の還元率に低下した。水分率0.6%の時はドレンに取り込まれる水銀量がほとんどないが、水分率が大きくなるとドレン量が多くなり、ドレンに取り込まれる水銀量が増加した。水分は金属スズの表面に生成された塩化第一スズと反応し、塩化第一スズを減少させるため、還元率が低下したと考えられた。

塩化水素600ppmでの実験後、還元部の粒状金属スズは交換せずに、塩化水素濃度が低濃度域で、6つの条件の実験を行ったが、12時間後でも60%程度の還元率を示した。このことから、高濃度の塩化水素ガスに金属スズおよび酸化スズ表面が曝されると塩化第一スズが生成し、高い還元率を維持できるものと推測された。

さらに、同じ粒状金属スズを用いて還元部温度190℃、塩化水素600ppm、水分30%の条件下で再度実験を行った場合の還元率は98%であり、還元率が約40%回復した。続けて、塩化水素濃度を10ppmに低下させ、還元部温度を100℃、150℃、200℃の順に変化させると、還元率はそれぞれ、98%、99%、94%となった。したがって、粒状金属スズが塩化されている場合は、温度による還元率の違いはあまりないといえた。

5.2.3.3 塩酸プレコート条件の違いが還元能に及ぼす影響

上記の粒状金属スズを用いた実験では、塩化水素が低濃度の場合は還元率が低く、高濃度の場合は還元率が高かったことから、還元能に影響を与える最も重要なファクターはスズ表面の塩化割合であると考えられた。したがって、塩酸プレコート条件の異なる金属スズを作成し、実験した。なお、塩化第一スズの固体試薬を使用した場合は、ガス中の水分によって溶解し、実験開始2時間後には約80%がガラス管から流出してしまい、現実的でなかったために用いなかった。

1) 表面生成物の同定

0.001Nの塩酸でプレコートしたサンプルからはスズを検出することができず、他の

サンプルからはプレコート濃度に応じてスズが検出された。1N塩酸でプレコートしたスズの洗浄水に含まれる塩素量は0.0624mmolであり、スズ量は0.0351mmolであった。この結果より、洗浄水中のスズと塩素のモル比は1：1.78 となり、塩酸プレコートによって表面に形成される物質は塩化第一スズ (SnCl_2) であると考えられた。

2) 塩酸プレコート条件と還元率の関係

経過時間2時間までのプレコート濃度と還元率の関係を Figure5.3 に示した。2時間まではいずれの濃度でプレコートしたスズも90%以上の高い還元力を保ち、大きな差はなかった。Figure5.2の金属スズの場合と比較してプレコートすることによって塩化水素ガス極低濃度時の還元率は大きく改善された。

次に、各プレコート条件における経過時間と還元率の関係についてFigure5.4に示した。1N塩酸でプレコートしたスズについては72時間にわたって96～97%と高い還元率を維持し、全く還元率が低下する傾向がなく、他の条件と比較しうるため、72時間で実験を打ち切った。還元率が95%以上を維持できた時間は、0.01N、0.001N、0.0001Nプレコートの条件がそれぞれ54、12、14時間であった。1N、0.01N、0.001Nの各濃度の塩酸でプレコートしたスズは、濃度が高いほど還元力の持続性はよかったが、0.0001Nと0.001Nで比較すると低い濃度でプレコートした0.0001Nのほうが還元力の持続性がやや高い結果が得られた。この0.001Nと0.0001Nの条件については、再度実験を行ったが、同様に0.001Nより0.0001Nの方が還元力の持続性が高い傾向は変わらなかった。この理由としては先に述べたように、0.001Nの塩酸でプレコートしたサンプルのみ蒸留水で洗い流した洗浄水中にスズが検出されなかったため、表面が塩酸濃度に応じては塩化されていなかったためと考えられた。水溶液中の塩化反応は濃度と比例的には進まず、なんらかの阻害要因が働いた結果と推測された。しかし、0.001N以上ではプレコートする塩酸の濃度が高いほどスズ表面の塩化の割合が高く、スズ表面の塩化割合と還元率の関係が明らかになった。

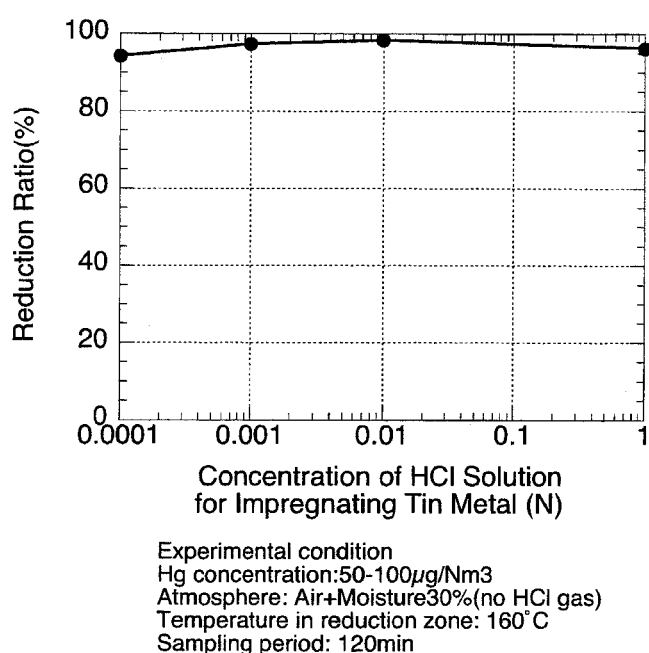


Figure 5.3 The Effect of Concentration of HCl Solution for Impregnating Tin Metal on Reduction Ratio

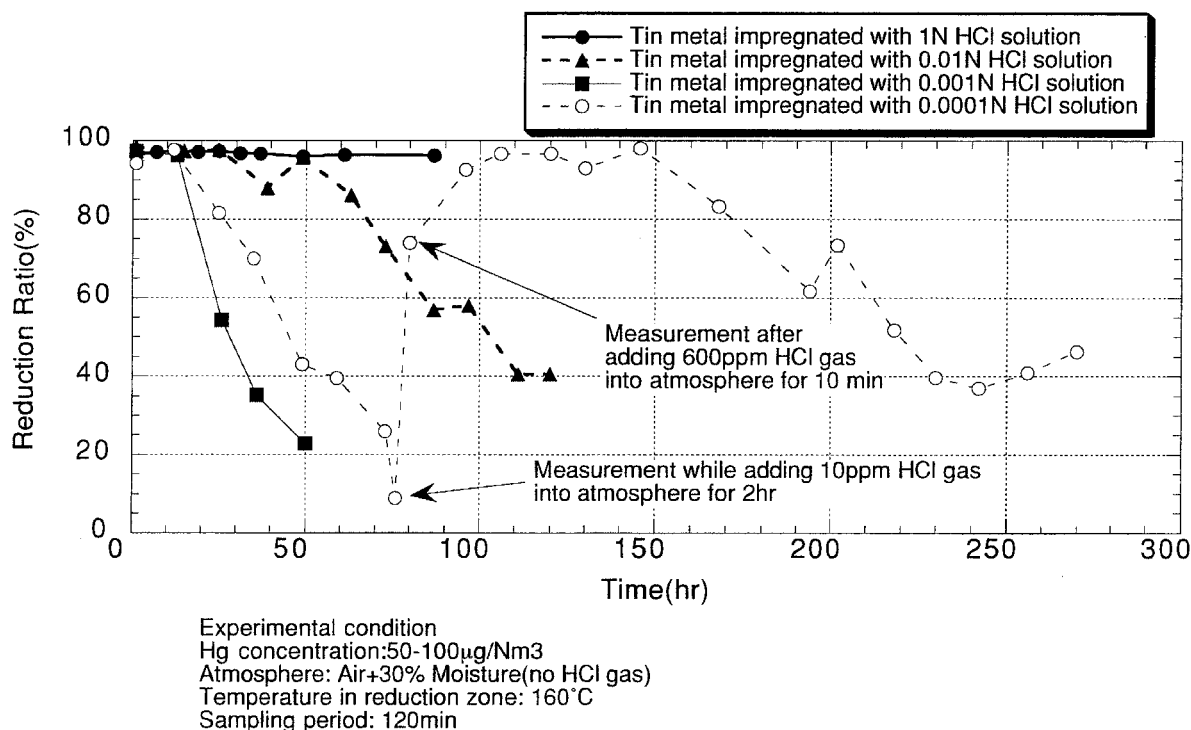


Figure 5.4 The Effect of Elapsed Time on Reduction Ratio

還元能が低下すれば、再度粒状金属スズを塩酸によってコーティングすることが必要であるが、塩化水素ガスを通気させて回復させることができれば、還元部を取り外さずに済む。したがって、いったん還元能が低下したスズに塩化水素を通すことによって還元能を回復することができるかどうかを試みた。0.0001N塩酸でプレコートしたスズを72時間還元実験に用いた後、10ppmの塩化水素を注入しながら120分の乾式還元実験を行った。しかし、還元率が回復する様子はまったく観察されず、逆に10%に低下した。次に600ppmの塩化水素を10分間還元部に通すと、還元能が完全に回復し、その後およそ80時間にわたって90%以上の還元率を持続した。塩化水素濃度と注入時間の関係から考えると、600ppmを10分間流した場合の方が約5倍量の塩化水素に曝されたため、回復したともいえるが、10ppmを120分間流した場合に還元率が回復することなく低下した事実を重視すると、高濃度の塩化水素を使用しないと回復しないと推測された。

5.2.3.4 塩酸プレコートされた金属スズの還元能に及ぼすガス雰囲気の影響

1) 二酸化硫黄の影響

二酸化硫黄共存雰囲気下での結果を Figure 5.5 に示した。還元率は12時間以降は90%以上の高い値が得られた。還元部通過前の水溶性水銀の割合は20~30%程度と低

かった。この実験以外のすべての実験において、還元部通過前の水溶性水銀割合は95%以上であったことと比較すると、非常に低い値であった。二酸化硫黄が酸化水銀を還元する過程はShagerによって確かめられおり、塩化第二水銀に対しても同様の作用を及ぼし、還元部前のガス中にて還元されたと推測された¹⁶⁾。はじめの2時間においては、還元部通過前の水溶性水銀の割合が低いために見かけ上還元率が低かったと考え、すべての時間にわたって高い還元率を維持していたといえ、二酸化硫黄は乾式還元部に対して負の影響もたらさないと考えられた。

2) 一酸化窒素の影響

一酸化窒素共存雰囲気下での結果をFigure5.5に示した。Figure5.5には二酸化硫黄および一酸化窒素を共存させていない雰囲気下での結果も併記しているが、一酸化窒素雰囲気下では還元力の持続性が悪くなる傾向があった。28時間経過時点で還元率が10%となったので600ppmの塩化水素ガスを10分間注入した。その結果、還元率は急激に回復し、その後20時間以上にわたって80%以上の還元率を維持し続けた。実験条件（温度134℃、水分20%）は若干異なるが、1N塩酸でプレコートしたスズについても実験を行った。乾式還元部-冷却部通過後では湿式吸収法を用いず、連続分析計（DM-3、日本インスツルメンツ製）で測定したため、厳密には還元率を計算できなかった。通過前の湿式吸収法の値と通過後の連続分析計の値を比較すると、24時間までは通過前の約85%を示し、0.001N塩酸でプレコートしたスズよりも還元能を長時間維持していた。

本実験だけでは一酸化窒素が還元能を低下させる機構はわからなかったが、実排ガスでは少なくとも注意を払わねばならないといえた。

5.2.3.5 乾式還元部内での反応機構の推定

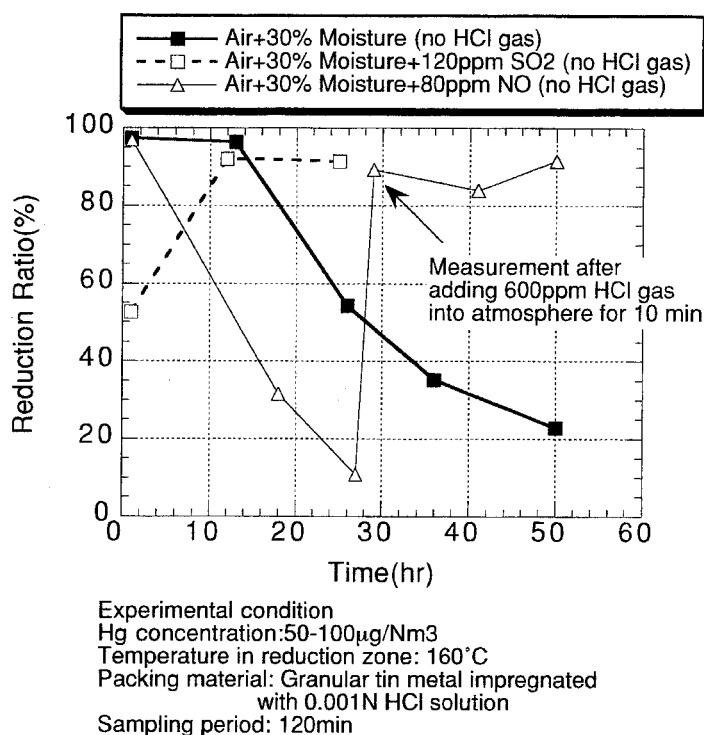
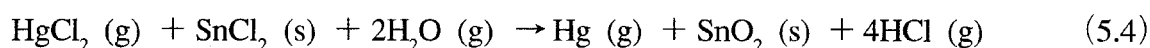
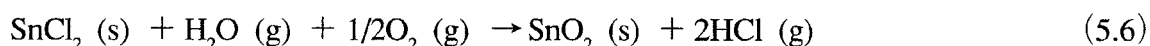


Figure 5.5 The Effect of Gas Composition on Reduction Ratio

物質収支の結果を Table 5.2 に示した。水銀は 96%、塩素は 116%であり、比較的収支が合った。水銀は還元部通過後、ドレン、水洗液、酸洗液を合計すると $1.96 \times 10^3 \text{nmol}$ の水銀が取り込まれ、還元率は 60% 程度あった。還元部通過後の湿式吸収法には塩素は検出されなかったため、還元されなかった塩化第二水銀はほぼすべてがドレンにとりこまれた。スズは還元部通過後の各部位で検出されたが、水銀や塩素に比べると少なかった。一方、塩素は多量に検出され、モル比で水銀の 10 倍程度になった。従来の研究で推測されていた式 (5.1) という反応が単独で生じるならば、理論上、還元部通過後の湿式吸収法に捕捉される水銀とスズのモル量は一致し、塩素は水銀の 4 倍のモル量で存在することになる。しかし、還元部通過後においてスズは $1.16 \times 10^3 \text{nmol}$ であり、水銀の $2.98 \times 10^3 \text{nmol}$ よりも少なく、残りの $1.82 \times 10^3 \text{nmol}$ の水銀は、以下の式 (5.4) の反応により生じていることが示唆された。



還元部通過後において、塩素が水銀とのモル比で 4 よりも大きい値で検出されたことについては、式 (5.1)、式 (5.4) の水銀の還元反応に並行して、次の式 (5.5) あるいは式 (5.6) という塩化第一スズの酸化反応が生じていると推測された。



式 (5.1) および式 (5.4) から発生する塩素量 ($4.64 \times 10^3 \text{nmol}$ 、 $7.28 \times 10^3 \text{nmol}$) と塩化第二水銀由来の塩素量 ($3.92 \times 10^3 \text{nmol}$) を還元部通過後の塩素量 $3.94 \times 10^4 \text{nmol}$ か

Table 5.2 Mass Balance in an Experiment

	a	b	c	d			
	Supply	Wet absorption method before dry-type reduction zone	Throughput in dry-type reduction zone: (a-b)	Consumption in dry-type reduction zone			
Hg	9.79×10^3	4.62×10^3	5.16×10^3	0			
Sn	0	0	0	—			
Cl	2.21×10^4	1.02×10^4	1.19×10^4	2.20×10^4			
	e	f	g	h	i	j	k
	Wet absorption method after dry-type reduction zone	Drain	Washing by water	Washing by acid	Glass wool	Total passed through dry-type reduction zone: (e+f+g+h+i)	Balance(%): (j/(c+d) × 100)
Hg	2.98×10^3	1.90×10^3	13	49	—	4.94×10^3	95.7
Sn	0	57	220	17	865	1.16×10^3	—
Cl	0	3.85×10^4	867	—	—	3.94×10^4	116

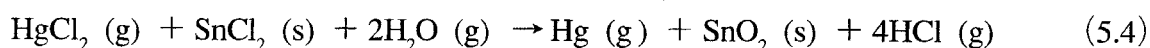
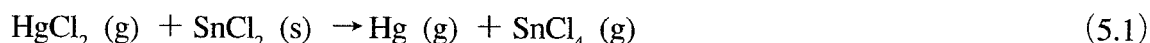
ら引き算すると、 $2.36 \times 10^4 \text{nmol}$ の塩素量が、式(5.5)あるいは式(5.6)から発生していたと推測された。

塩化第一スズを基準に式(5.1)、式(5.4)、式(5.5)、式(5.6)の4つの反応の比率を算出すると、式(5.1)：式(5.4)：{式(5.5) + 式(5.6)} $\div 1 : 1.6 : 10$ となり、従来の研究で提案されていた式(5.1)よりも、式(5.4)の方が寄与は大きく、また、塩化第二水銀の還元反応以外に塩化第一スズを消費する反応が塩化第二水銀の還元反応の約4倍にもなることがわかった。

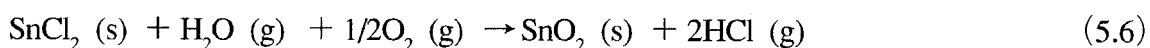
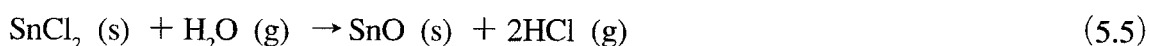
5.2.4 まとめ

本研究では、粒状金属スズおよび塩酸プレコートした粒状金属スズを充填した層を用いて塩化第二水銀ガスの乾式還元に関する実験を行い、乾式還元プロセスにおいて生じている反応を明らかにするとともに、さまざまな装置設計因子を提示することができた。以下に本研究で得られた主な知見を示した。

- 1) 塩化第二水銀ガスの金属スズによる乾式還元反応では、金属スズ表面の塩化割合が重要な因子であり、あらかじめ1N塩酸で金属スズ表面をプレコートすることが還元能の維持に効果的であった。
- 2) 乾式還元プロセスは、二酸化硫黄にはあまり影響を受けないが、一酸化窒素には負の影響を受けることがわかり、実排ガスでは注意せねばならないことがわかった。また、ガス中の塩化水素は10ppm程度では、失活した還元能を回復させることはできないが、600ppm程度では短時間で回復させることができた。
- 3) 塩化第二水銀ガスは、塩化した粒状金属スズ表面において、次のような2種類の並行する還元反応によって金属水銀に還元される。



さらに、粒状金属スズの表面に形成された塩化第一スズは、次のような酸化反応によって消費される。これらの反応は上記の塩化第二水銀還元反応に比べて支配的に進むため、酸化反応が還元率低下の主たる原因であることが推測された。



これらの反応の進行比率は、式(5.1)：式(5.4)：{式(5.5) + 式(5.6)} $\div 1 : 1.6 : 10$ であることが物質収支実験からわかった。

今後、この乾式還元プロセスを実用化していくためには、冷却部などの構造・容量などの装置上の工夫を施すとともに、実排ガスにおける耐久試験が必要である。

5.3 X線光電子分光分析によるスズ表面での反応機構の解明

5.3.1 概説

前節において塩化第二水銀ガスの乾式還元に関する実験を行い、乾式還元プロセスに及ぼす影響因子の同定および乾式還元部で生じている反応を物質収支から推定した。その結果、塩化第二水銀ガスの金属スズによる乾式還元反応では、金属スズ表面の塩化されている割合が重要な因子であり、あらかじめ1N塩酸で金属スズ表面をプレコートすることが還元能の維持に効果的であることがわかった。しかし、塩化する方法として塩酸だけでなく、塩化水素ガスを用いる方法も考えられ、どちらが簡易でより深くまで塩化させることができるかを確かめる必要がある。また、前節においては、塩化した粒状金属スズ表面において、式(5.1)、(5.4)に示す2種類の並行する還元反応によって塩化第二水銀は金属水銀に還元され、さらに粒状スズの表面に形成された塩化第一スズは、式(5.5)、(5.6)の酸化反応によって消費されることがわかった。

これらの反応は、水銀濃度を高くした物質収支実験から推定されたものであるが、通常排ガス中の濃度である $50\sim 100\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度でも同様の反応が進行しているかを確認する必要がある。これらの乾式還元プロセスに関して重要なスズ表面の定性的な情報をより詳しく得るために、本研究では表面分析の一つの手法であるX線光電子分光分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)により分析を行った。XPSではアルゴンエッチングにより表面から深さ方向の元素組成の変化を見ることが可能であり、スズ表面の塩化割合および塩化の浸透度合いを判別することができ、さらに、観察される化学シフトから表面での化合物を同定することができる。したがって、この手法により各実験条件でのスズ表面の情報を得て、前報で推定された反応機構を検証した。

5.3.2 分析方法

5.3.2.1 試料

実験試料の分析に先立ち、金属スズ(板状：添川理化学製)、酸化第一スズ(粉末：ナカライテスク製)、酸化第二スズ(板状：添川理化学製)、塩化第一スズ(粉末：添川理化学製)、塩化第一スズ1水和物(粉末：添川理化学製)の標準試薬の分析を行った。実験試料はTable 5.3に示した21試料で目的および形状によって以下の3つのカテゴリーに分けられた。

- 1) 金属スズ(板状)の塩化方法の検討
- 2) 1N塩酸プレコートスズ(球状)への水蒸気の影響
- 3) 水銀の乾式還元実験前後の塩酸プレコートスズ(球状)

1) の実験では板状のサンプルに対して、塩化水素ガスあるいは1N塩酸を使用して金

Table 5.3 Characteristics of Analyzer Tin Metal

Sample No.	Shape	Pre-coating		Temperature in reduction zone	Atmosphere through reduction zone			Note
		HCl conc.	Time		Composition (except for air)	Concentration	Exposure time	
1	Tabular	—	—	—	—	—	48hr	
2		—	—	160°C	HCl	600ppm	2hr	
3		1N	2hr	—	—	—	—	
4		1N	2hr	—	—	—	—	after washing by water
5	Spherical	1N	2hr	—	—	—	—	
6				160°C	H ₂ O	30%	0.5hr	
7							2hr	
8							6hr	
9							12hr	
10							24hr	
11		1N	2hr	—	—	—	—	before endurance test
12				160°C	H ₂ O HgCl ₂	30% ab.80μg/Nm ³	74hr	after endurance test
13		0.01N	2hr	—	—	—	—	before endurance test
14				160°C	H ₂ O HgCl ₂	30% ab.80μg/Nm ³	121hr	after endurance test
15		0.001N	2hr	—	—	—	—	before endurance test
16				160°C	H ₂ O HgCl ₂	30% ab.80μg/Nm ³	51hr	after endurance test
17		0.0001N	2hr	—	—	—	—	before endurance test
18				160°C	H ₂ O HgCl ₂	30% ab.80μg/Nm ³	74hr	after endurance test
19				160°C	H ₂ O HgCl ₂ HCl HCl	30% ab.80μg/Nm ³ 10ppm 600ppm	271hr 271hr 2hr 10min	endurance test → HCl injection → re-endurance test
20		0.001N	2hr	160°C	H ₂ O HgCl ₂ SO ₂	30% ab.80μg/Nm ³ 120ppm	26hr	after endurance test
21		0.001N	2hr	160°C	H ₂ O HgCl ₂ NO HCl	30% ab.80μg/Nm ³ 80ppm 600ppm	51hr 51hr 51hr 10min	endurance test → HCl injection → re-endurance test

属スズ表面を塩化させたものを分析対象とした。2)、3) の試料は乾式還元層に充填した球状のサンプルを分析した。2) の実験では1Nの塩酸に2時間つけた金属スズを温度160℃、水分30%の雰囲気中に曝したものを分析対象とした。実験前および0.5時間後、2時間後、6時間後、12時間後、24時間後の球形スズを取り出し分析にかけた。この雰囲気条件は3) の乾式還元実験の試料と比較検討するために行い、塩

化第二水銀ガスは流さなかった。試料は最も変化の大きいと考えられる充填層の入口付近の粒状金属スズを採取し、供試した。3) の実験では1Nあるいは0.01Nの塩酸に2時間つけた金属スズに温度160℃、水分30%雰囲気中で濃度50~100 μ g/Nm³程度(約80 μ g/Nm³)の塩化第二水銀ガスを通過させたものを分析対象とした。実験前および還元実験後の球形スズを取り出し分析にかけた。

5.3.2.2 分析条件

分析条件を Table 5.4 にまとめた。本研究では阻止電場型の島津製作所製の ESCA-3200 を用い、X線源には非単色の MgK_α を用いた。本分析では試料については半日程度真空に引いた後10⁻⁶Pa以下の圧力になった時点でX線管の印加を管電圧は10kV、管電流は30mAで行った。微弱なピークは積算回数を増やすことにより、S/N比を向上させることができるが、その分X線を受ける時間が長くなるため試料が変化する恐れがある¹⁷⁾。そのためここでは積算 (sweep) 回数は通常は1回とし、微弱なピークでは2回とした。スペクトルのステップ幅は半値幅が1.0eV以下のピークがないことを予備的に確認し、ナロースペクトルの場合は0.1eV、ワイドスペクトルの場合は1.0eVとした。各元素のエネルギー走査範囲はTable 5.5に示した。試料の試料台への取り付けは、カーボン系の両面接着テープを用いた。

さらに試料の深さ方向への分析を行うため、アルゴンイオンによる表面スパッタリング(イオンエッチング)を行った。イオンエッチングは熱陰極型のイオン銃(島津製作所:ARE-2A)でビーム電圧は2kV、電流は25mA、2~3×10⁻³Paの条件下で行い、エッチング中はその都度X線は切れている。エッチング時は試料を均一に削るために試料回転キット(島津製作所:SR-200)を用いた。エッチング時間は10~3600秒の間で分析結果を確認しながら、試料により試行錯誤的に決定した。分析線は、炭素(C1s)、

Table 5.4 XPS Analyzer Condition

Analyzer	ESCA-3200 (Shimadzu)	
X-ray source power	10kV, 30mA	
Pass energy	75eV	
Sweeping times	1~2 times	
Step size	Wide scans	1eV
	Narrow scans	0.1eV
Attachment of sample	Double side adhesive tape	
Pressure of analyzing chamber	<10 ⁻⁶ Pa	
Ion accelerating voltage and beam current of Ar ⁺ ion gun	2kV, 25mA	

Table 5.5 XPS Analysis Condition

Analysis line	Scan range (eV)		Analysis range (eV)	Relative sensitivity factor (C1s=1)*
	for Photoelectron	for Auger		
C 1s	300.0~280.0	N.A.	282.0~288.0	1.00
O 1s	543.0~523.0	N.A.	528.0~535.0	2.85
Cl 2p	209.9~189.9	N.A.	196.5~202.5	2.36
Sn 3d _{5/2}	500.0~480.0	838.0~814.0	482.0~490.0	14.63
Hg 4f _{5/2}	113.0~93.0	N.A.	N.D.	8.43
S 2p	174.1~154.1	N.A.	N.D.	1.74
N 1s	410.0~390.0	N.A.	N.D.	1.77

*:Photoionization cross sections for MgKa(1254eV) in units of C1s cross section of 22000barns

N.A:Not analyzed, N.D: Not detected

酸素 (O1s)、スズ (Sn3d)、塩素 (Cl2p)、水銀 (Hg4f) とした。一酸化窒素 (NO)、二酸化硫黄 (SO₂) を流した試料はそれぞれ窒素 (N1s)、硫黄 (S2p) についても測定した。なお、添字の 1s などは電子の軌道を表す。

5.3.2.3 光電子スペクトルの解析方法

光電子スペクトルの解析方法は、ピーク解析範囲の決定、サテライトピークの除去、スムージング、帯電補正、バックグラウンドの除去、カーブフィッティング、ピーク面積の比較および化合物の同定の順にしたがって行った。以下、本解析に用いた手順について説明した。

1) ピーク解析範囲の決定

ピーク解析範囲は対象元素のピークをどこまでとるか、つまり 3d_{5/2} と 3d_{3/2} の両方を解析するかにより異なる。また、解析範囲によりイオン化断面積も異なるため、文献を参考に变化させた^{18),19)}。

2) サテライトピーク除去

XPSの分析において通常観測される光電子スペクトルのほかに、いくつかの原因によるサテライト（衛星あるいは付随）ピークが現れる。今回のピークでは解析範囲を狭い範囲に絞ったことと、どのようなサテライトピークが現れているか明らかでないこと、バックグラウンドの除去において Shirleyの方法を用いたことから、特にサテライトピーク除去はおこなわなかった²⁰⁾。

3) スムージング（平滑化）

試料がX線を受けることにより変化するのでできる限り避けるため、また表面を構成している元素組成およびその強度が予測されたことから積算回数は1~2回とした。

このことを補うためにデータのスムージングを行った。できる限り幅の狭い間隔で、できるだけ多くの回数を繰り返すことが連続スムージングを行う良い方法であることが知られている²¹⁾。また、スムージング間隔の最大値は半値幅の0.7倍であることから、本分析で最も半値幅の小さい金属スズのスペクトルで1.3eV程度であったため、スムージング間隔は9点間隔とし、10回繰り返した。スムージングに用いる多項式は次数が増えるほど平滑化は遅れることから、2次式に近似した。スムージングの手法はSavitsky-Golay法を用いた。

4) 試料の帯電補正

絶縁物の測定では一般に正の帯電を生じ、その量は装置と試料によって異なるが定常状態で数eVに達する。したがってこれを一定の帯電補正基準に従って補正しなければ正確な同定はできない。本研究では、試料室中で真空ポンプ油に起因する飽和炭化水素が試料に付着することを利用したC 1s=285.0eVを基準として補正した²⁰⁾。

5) バックグラウンドの除去

スペクトルからバックグラウンドの寄与分を差し引く最も単純な方法は、スペクトルの始点と終点の間で直線的にバックグラウンドを引くことであるが、この方法だと高エネルギー側のバックグラウンドを小さく見積りすぎていることになる²⁰⁾。そこでShirleyの方法により非線形のバックグラウンドを差し引くことにした。Shirleyの方法はあらゆる点のバックグラウンドは非弾性散乱電子によるものと考えているため、一部のサテライトピークは除去される。

6) カーブフィッティング

今回の試料では金属単体、酸化物、塩化物といった物質が表面に生成していることが予想されるためカーブフィッティングを行うことによりピークの分離を行った。ピーク分離はオペレータの主観が入りにくいよう非線形最小二乗法によるフィッティングを行った。フィッティング関数はガウス関数とローレンツ関数の複合関数 (GL) を用い、混合比はスズピークの裾の適合具合から0.5とした。最適カーブフィットはカイ二乗値が最小となるところまで繰り返して求めた。このカーブフィッティングはFigure5.6のようにスズ (Sn 3d_{5/2}) に対して行い、金属単体 (Sn 3d_{5/2} (Metal)) とそれ以外 (Sn 3d_{5/2} (Oxides, Chloride)) のそれぞれ2つのピークに分けた。

7) ピーク面積の比較および化合物の同定

カーブフィッティングによりピークを分離し、それぞれの元素のピークの面積を求め、その値にイオン化断面積を使って試料表面における原子個数濃度 (Atomic concentraion) を算出した。原子個数濃度はモル比と考えて良く、データは2回測定の平均値を用いた。この濃度から Sn 3d_{5/2} (Oxides, Chloride) を基準として、O、Sn 3d_{5/2}

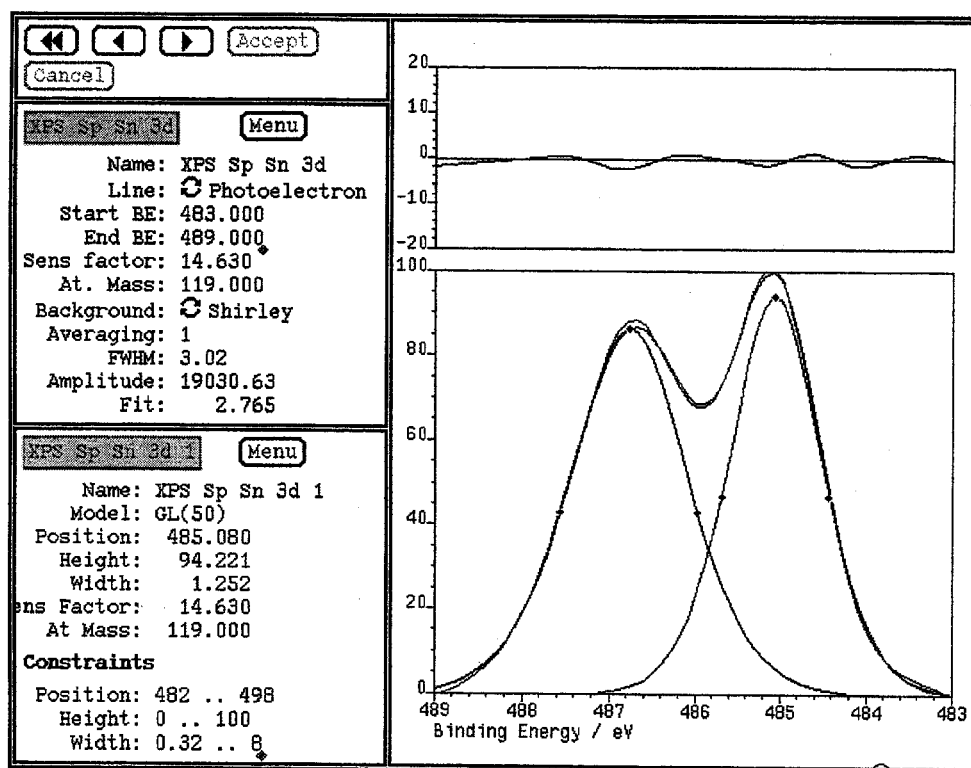


Figure 5.6 Sn3d_{5/2} Peak Separation by Mixed Gaussian/Lorentzian Function

(Metal)、Clの比率を求めた。この比率とそれぞれのピーク位置（化学シフト）により、化合物を推定した。

5.3.3 分析結果および考察

5.3.3.1 標準試薬の分析結果

標準試薬のSn3d_{5/2}の結合エネルギーをTable 5.6に示した。また、他の研究者からの報告値を併記した^{18), 22-24)}。また、Sn 3d_{5/2} (Oxides, Chloride) を基準として求めた各元素との比率をFigure 5.7に示した。まず、結合エネルギーについては、Snが484.9eV、SnOが486.9eV、SnO₂が486.8eV、SnCl₂、SnCl₂・H₂Oが487.6eVであった。文献値と比べると、その数値はばらついているようにみえるが、研究者により帯電補正の仕方が異なるためであり、Sn、SnO、SnO₂は文献値とほぼ同じ値であった。塩化物については文献値よりも高い値となった。SnCl₂・H₂OはGrutshらの帯電補正を考慮すると、同程度の結合エネルギーであったといえよう²²⁾。次に、標準試薬の各元素との比であるが、O/Snについては、Sn、SnO、SnO₂ともに2であり、そのまま化学量論比として考えると、SnもSnOもSnO₂の状態にあると推測された。いずれの試料もアルゴンエッチングをかけることにより、その比率は減少した。この減少する速度はSn、SnOの順で、SnO₂

は720秒後でも1を下回ることはなかった。 SnO_2 がやや量論比よりも低い値で観測されることは、Linらによっても観察されている²³⁾。 Sn (metal) / Sn (oxides, chlorides) の値は、 Sn では SnO あるいは O がスパッタされることで、上昇した。 SnO において180秒後の表面では金属単体と思われるところにピークが出現し、スパッタ時間とともに上昇した。このことによりアルゴンエッチングによる還元が生じているものと考えられた。 SnO_2 では金属単体のピークは認められなかった。 O / Sn (oxides, chlorides) より4価から2価への還元が生じているかもしれないが、詳細はわからなかった。 SnCl_2 、 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はほぼ同じ挙動を示し、180秒以後では Cl / Sn (oxides, chlorides) は2付近で一定となり、量論比と合致していた。また塩化物も SnO と同様、180秒後の表面では金属単体のピークが認められた。

次に、実験に供試した金属スズについても標準試薬と結合エネルギーに違いがないかを確認するため、深さ方向の分析も合わせてすべての244データを用いて、 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ (Metal) の出現位置を算出した。束縛エネルギーは $485.15 \pm 0.27\text{eV}$ であった。この値は標準試薬と比べて少し高くなったが、これはサンプルの形状による影響が大きいと思われる、板状のものと球状のものを分けて算出するとそれぞれ、 $484.87 \pm 0.28\text{eV}$ 、 $485.20 \pm 0.23\text{eV}$ であった。板状のものは標準試薬と合致していた。

5.3.3.1 金属スズ（板状）の塩化方法の検討

金属スズの塩化方法を定めるために球状の金属スズを一旦融解した後板状に成形し、実験に用いた。Figure5.8にスパッタリング時間と各元素と Sn (oxides, chlorides) との比率を示した。

No.1のサンプルは室温の空気に金属スズ（板状）を48時間放置しておけば表面はどのようなになっているかを確認した。最表面（0秒）では完全な酸化物（ 487.0eV ）となっ

Table 5.6 XPS Spectra of Tin Standard Substances

Compounds	Binding energy of Sn $3d_{5/2}$ (eV)	Reference number
Sn	484.9	*
	484.87	18)
	484.9	18)
	484.5	23)
	484.4	24)
SnO	486.9	*
	486.8	18)
	485.9	22)
	487.1	24)
SnO ₂	486.8	*
	486.6	18)
	486.0	22)
	486.2	23)
	486.9	24)
SnCl ₂	487.6	*
	485.8	22)
	486.9	24)
SnCl ₂ ·H ₂ O	487.6	*
	486.8	22)

* : measured in this study C1s=285.0eV

18) : C1s = 285.0eV

22) : Au4f_{5/2}=87.0eV

(C1s=283.9 ± 0.3eV)

23) : C1s=284.4eV

24) : Au4f_{7/2}=84.0eV

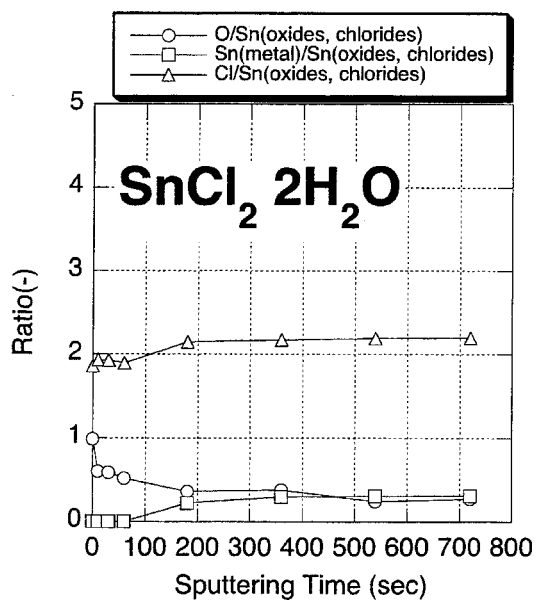
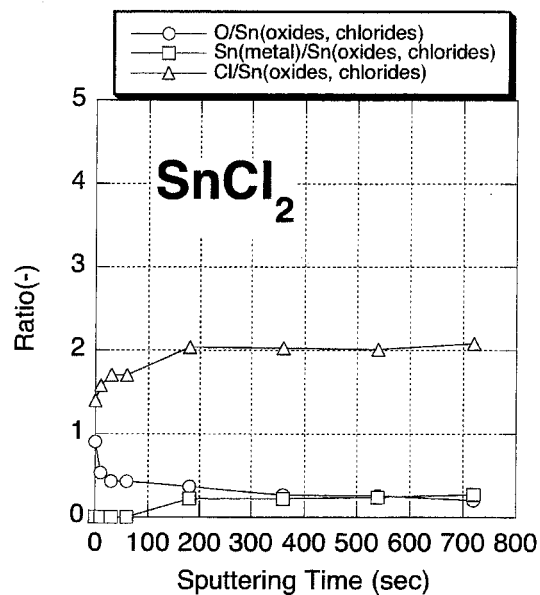
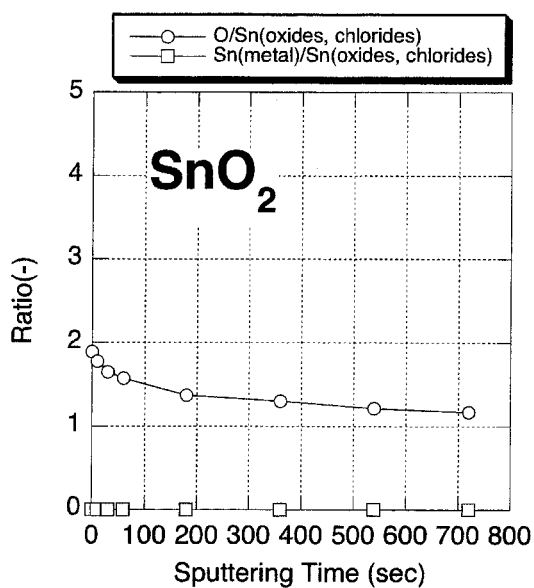
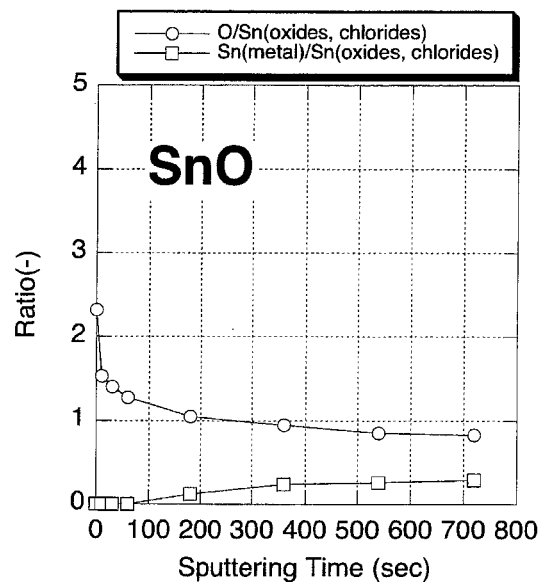
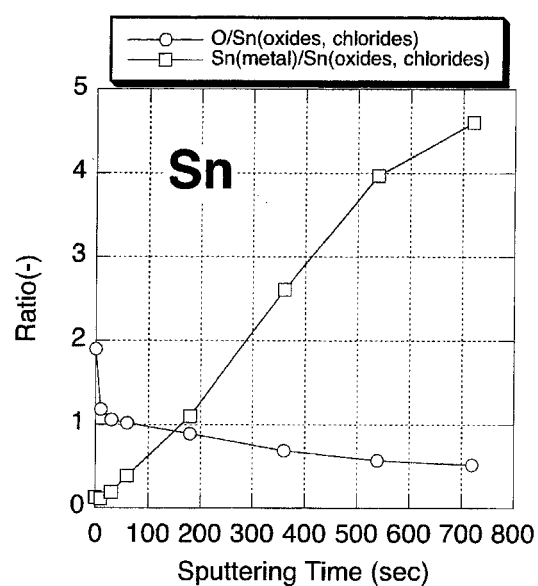


Figure 5.7 Depth Profiles of Each Element to Tin(II,IV) Ratio on Tin Standard Substances

ていたが、Figure 5.9に示したように、右肩に小さなピークがあることがわかった。エッチングをかけることにより、60秒以降はかなりはっきりと金属スズ (485.1eV) を確認できた。O/Sn (oxides, chlorides) の減少が標準試薬の Sn よりは緩やかであったほかは、全く同じであった。

金属スズを 600ppm の HCl ガスに約 2 時間通した試料 (No.2) と金属スズを 1N の塩酸に 2 時間浸した試料 (No.3) を比較すると、最表面 (0 秒) では Cl/Sn (oxides, chlorides) は No.2 の方がその値を大きく、1.5 であった。つまり、表面の元素のうち塩素が 50% 程度占めていた。しかし、スパッタリングを行うと 1200 秒付近でその比率は逆転し、No.3 の方が値は大きくなった。塩化水素ガスと接触させた場合に比べ、接触時間とガスおよび溶液の濃度から、金属スズに接触可能な塩素量が約 3 倍程度と見積もられ、かなり深部まで塩化できることがわかった。O/Sn (oxides, chlorides) については、No.2 は 2700 秒でほぼなくなっていたが、No.3 ではまだ 0.4 程度の値を示し、かなり深部まで酸化されていることがわかった。Sn (metal) / Sn (oxides, chlorides) からも、No.3 の方が金属単体のピークがスパッタリングをしても現れにくかったため、最表面での結合エネルギーは両者とも 487.0~487.2eV 付近であり、酸化物のエネルギーに近かったが、おそらく塩化物と酸化物が混在しているものと思われた。このことから、塩酸溶液に浸漬させることで金属スズ表面を簡易に深くまで塩化させることができることがわかった。

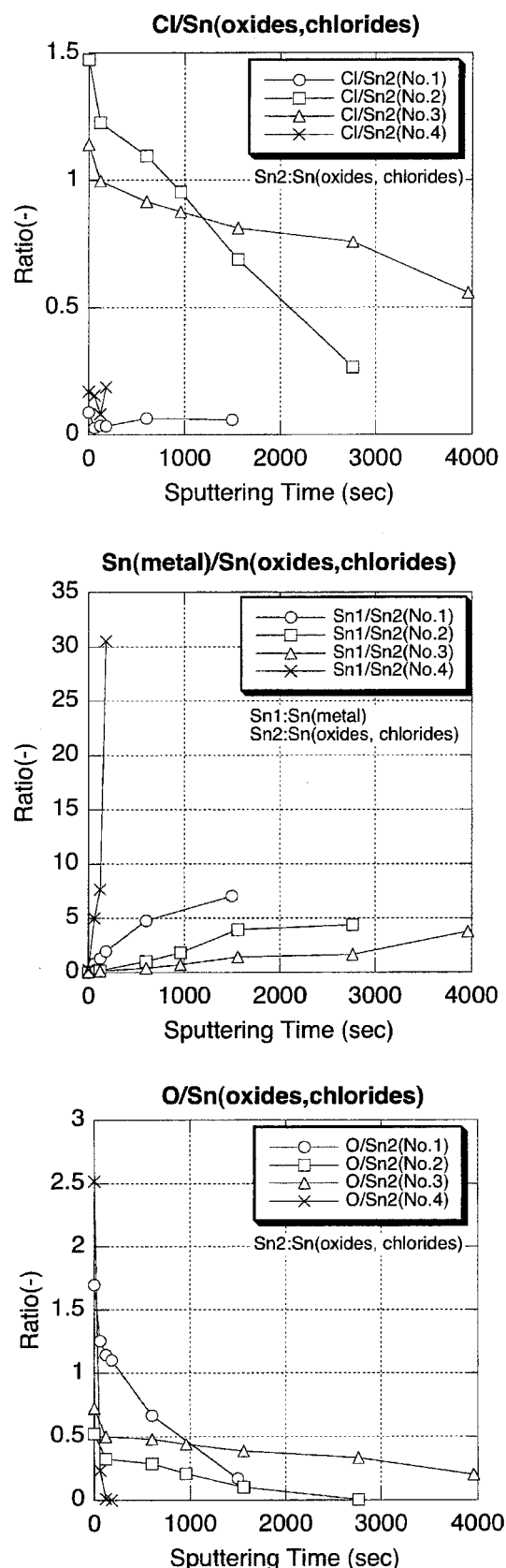


Figure 5.8 Depth Profiles of Tabular Tin Metal

さらに、塩酸に浸したスズを蒸留水で洗浄した後、乾燥して測定したものがNo.4のサンプルである。塩素、酸素はほとんどなく、洗浄前に表面に形成されていた物質は水溶性のスズ化合物であると推測できた。このことから塩化物が形成されていたことがわかった。表面を酸洗浄したことになるため、洗浄後は非常に平滑な面が形成されたと考えられ、180秒で96%が金属スズとなった。

5.3.3.2 1N 塩酸プレコートスズ（球状）への水蒸気の影響

1Nの塩酸に2時間つけた金属スズを温度160℃、水分30%の雰囲気中に曝した場合の表面状態を測定した。実験前および0.5時間後、2時間後、6時間後、12時間後、24時間後の球形スズを取り出し分析にかけた。Figure 5.10にスパッタリング時間と各元素とSn (oxides, chlorides) との比率を示した。まず、Cl/Sn (oxides, chlorides) は実験前のスズの表面では0.8であったのがスパッタリング時間180秒後には半分の0.4まで急減しており、それ以後は2700秒まで緩やかに減少し、0.2となった。0.5時間後も同様にまだ表面でこの比率が高く、深部に行くほどその比率は減少した。しかし、曝露時間が2時間以降では最表面での比率が減少し、逆に微妙な変化ではあるが、この比率は曝露時間の長いサンプルでは深部で高くなる傾向があった。このことは表面に生成された SnCl_2 の層から酸化物の層へと変化していくことを示している。 SnCl_4 の沸点は114.1℃であることから¹⁵⁾ SnCl_2 が SnCl_4 となって気相へ移行し、生成層を作らないなら、表面の塩素の量の減少とともに酸化物や金属単体が現れるはずである。つまり、同層における金属単体の割合は大きくなるはずであるが、結果は逆に単体の割合は小さくなっていった。金属単体の酸化を考慮に入れねばならないが、温度160℃、水分30%の雰囲気中に曝した場合の金属スズの酸化速度は比較的遅いことを同様

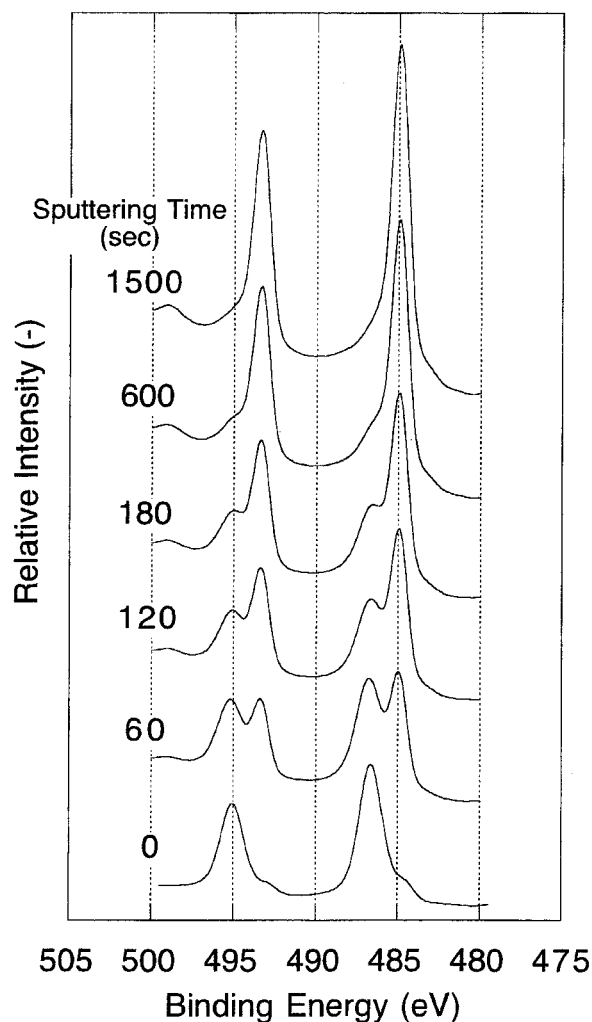


Figure 5.9 Sn3d_{5/2} Spectra of Sample No.1: Tabular Tin Metal after Exposing to Ambient Air for 48hr

の実験により確認していることから、 SnCl_2 は酸化物に変化し、生成物層を形成することが推測された。 O/Sn (oxides, chlorides) は、曝露時間にかかわらず皆同じ挙動を示し、長時間のスパッタリングではやや比率が上昇している傾向があった。曝露前よりもすべての時間後で最表面での O/Sn (oxides, chlorides) は高いので、水蒸気の影響により最表面は SnO_2 となっている可能性が高かった。

5.3.3.3 乾式還元実験前後の塩酸プレコートスズ（球状）

水銀の乾式還元実験前後の塩酸プレコートスズ（球状）の表面状態を測定し、各元素と Sn (oxides, chlorides) との比率について考察した。

1) Cl/Sn (oxides, chlorides)

Figure 5.11 に実験前後の試料表面におけるスパッタリング時間と Cl/Sn (oxides, chlorides) との比率を示した。実験前は 1N 塩酸でプレコートしたスズは最表面が 1.18 であったがスパッタリングをしてもあまり減少せず、2700 秒まで 1 を保っており、かなり深部まで塩化されていることがわかった。0.01N の場合は最表面 (0 秒) では 0.8 であったが、深部にいくにしたがって比率は急減し、スパッタリング時間 720 秒後では 0.1 程度になった。0.001N や 0.0001N の場合は、最表面は両者ともに 0.55 程度であったが、720 秒後では 0.35、0.2 と 0.01N の場合と比べて高かった。塩化第二水銀の還元率を比べると Figure 5.4 に示したように、0.01N の場合とそれよりも薄い濃度の場合とでは大きく異なり、塩酸濃度の高い方が還元率は高かった。実験後の比率はどの試料についても実験前と比べると減少していた。1N 塩酸でプレコートしたスズの場合はこの比率がスパッタリング時間が 360

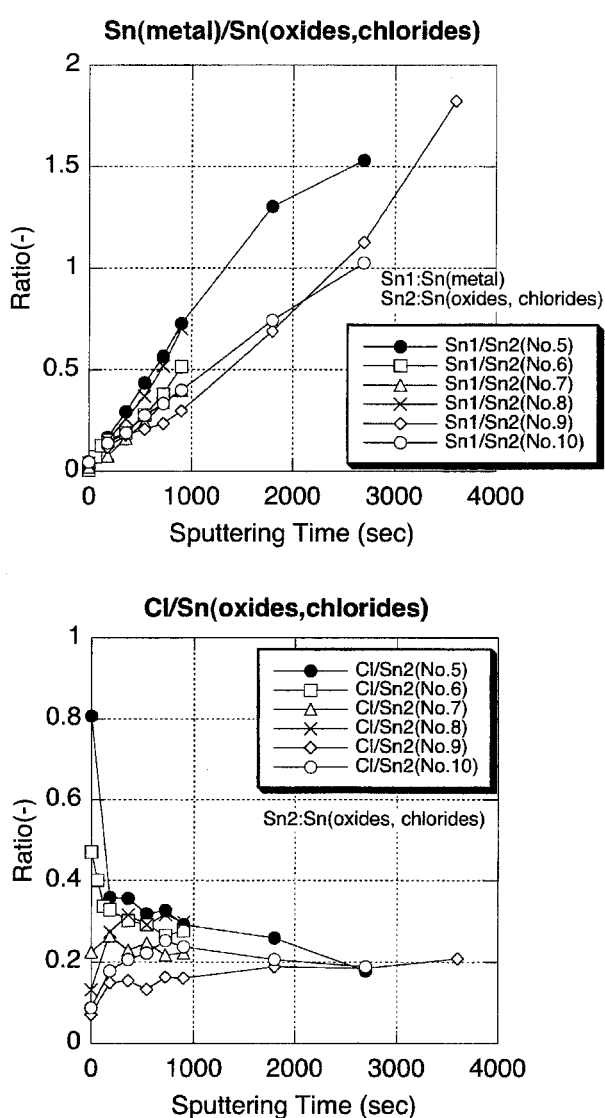


Figure 5.10 Depth Profiles Each Element to Tin(II,IV) Ratio on Spherical Tin Metal Impregnated with 1N HCl Solution before and after Exposing Air with 30% Moisture

秒付近で最低となった後、深部になるにつれて比率が高くなった。他の薄い濃度でのプレコート条件の結果と比べると比較的深部までスズは塩化されていたまま存在したといえた。これは74時間経過後でも塩化第二水銀の還元率が非常に高いまま保たれたことと一致していた。最表面の比率が少し削られた表面に比べて高かったのは、塩化第二水銀を流していない5.3.3.2の実験でみられた傾向とは逆になった。これは塩化第二水銀の塩素および共存する塩化水素の影響で常に表面は塩化される状態にあることが示唆された。また、比率が最表面で高く、一旦減少したのち増加する傾向はNo.20およびNo.21においてみられた。No.20は0.001N塩酸でプレコートしたスズに SO_2 を通過させた場合の実験後であり、No.21は0.001N塩酸でプレコートしたスズにNOを通過させた場合の実験後であった。両者ともに還元率が90%程度ある時点で実験を終了し、分析したことを考慮すると、最表面付近の塩化第一スズの量によって決まると考

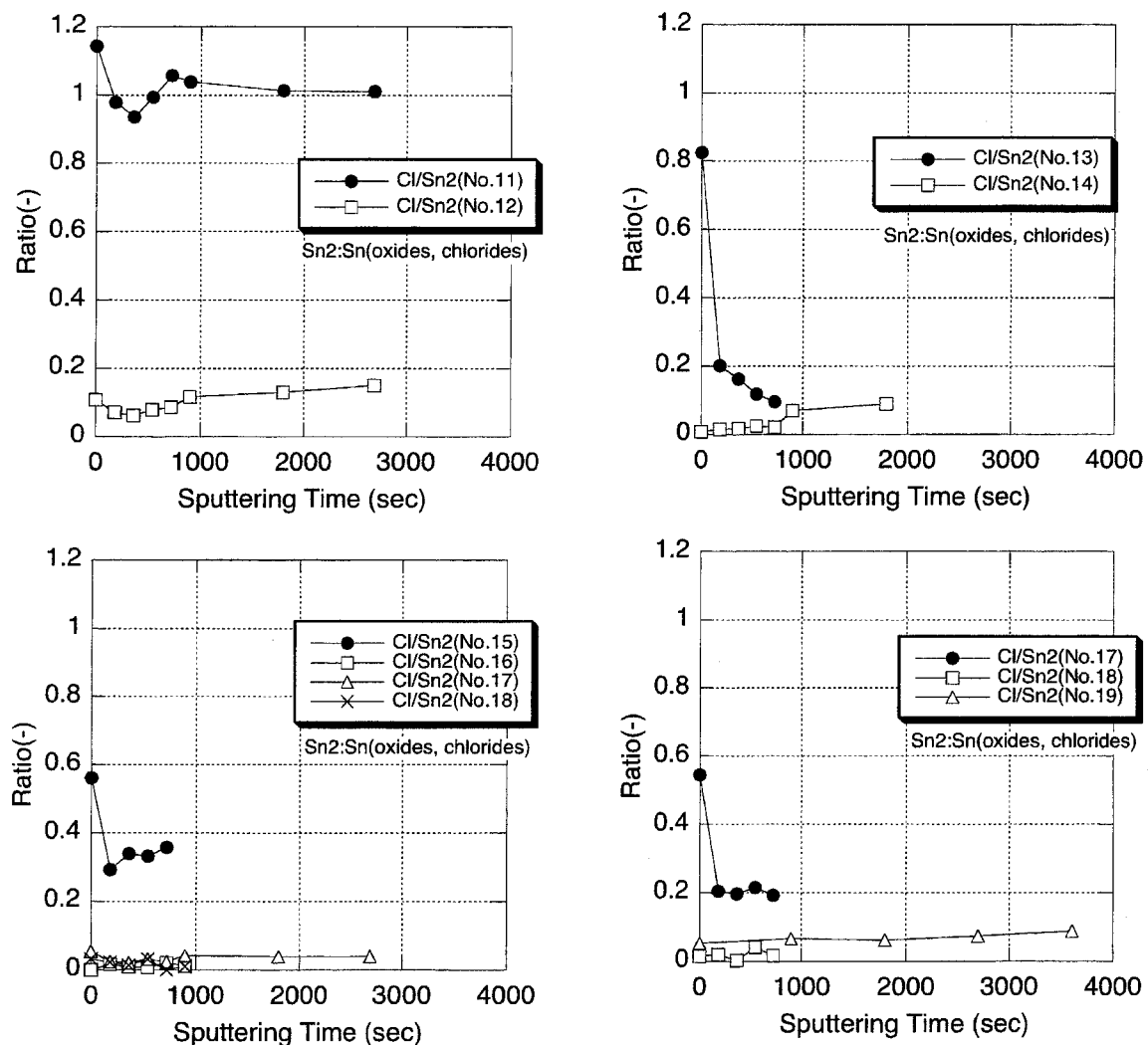


Figure 5.11 Depth Profiles Chlorine to Tin(II,IV) Ratio Ratio on Spherical Tin Metal Impregnated with HCl Solution before and after Endurance Tests

えられ、表面の塩化度と還元率との関係がより明らかになった。また、No.20の実験では表面に硫黄によるピークは検出されず、硫黄によるスズの被毒は考える必要はないことがわかった。

No.19は、74時間後に塩化水素 10ppm を2時間、続いて約 600ppm の HCl を10分間通して還元能を回復させた後、195時間実験を行った後の試料表面の様子である。かなり深部まで塩化されていることがわかった。つまり、10分間の塩化水素の供給で金属スズもかなり塩化されたと考えられた。しかも Cl/Sn (oxides, chlorides) は900秒以降はほとんど変わらなかった。このことは途中で塩化水素ガスが供給されれば、かなり深部まで塩化され、効力を保つことができることを傍証している。また、塩化水素ガスを通して還元能が回復し、その後約50時間もその能力を高く維持できた。

2) Sn (metal) /Sn (oxides, chlorides)

Figure5.12 に実験前後の試料表面におけるスパッタリング時間と Sn (metal) /Sn (oxides, chlorides) との比率を示した。実験前の Sn (metal) /Sn (oxides, chlorides) は1N塩酸プレコートスズでは、その比率が1となるのに2500秒程度のスパッタリング時間を要したが、他の条件では500秒以下で比率が1となった。また、0.01Nと0.001N、0.0001Nを比較すると、同一スパッタリング時間では比率は $0.001N > 0.01N > 0.0001N$ の順となり、0.001Nが表面から金属スズまでの層厚が最も薄いという結果になった。実験後は0.0001Nの場合を除いて、実験前よりも比率は低くなり、同じ時間スパッタリングをしても金属スズの見える強度が減少した。これは、実験前に生成した SnCl_2 が式(5.1)の反応によって SnCl_4 を生成しているのではなく、式(5.4)、式(5.5)、式(5.6)反応によって SnO_2 もしくは SnO を生成し、生成物層を形成しているからであると考えられた。ただし、0.0001Nでは、実験後の方が実験前に比べて比率が大きくなった。なぜこのような逆転が生じたか詳細はわからなかった。No.19は比率の増加が緩やかであったが、これは長時間(271時間)後のサンプルであり、かなり深部まで酸化されていることが示された。実験後のすべての試料で比較的短時間のスパッタリングで金属スズが検出されたが、 SnO_2 の標準試薬をスパッタリングした時には、金属スズが720秒後でも検出されなかった。したがって、 SnO_2 層が存在したとしても極薄い層であると考えられた。熱力学的検討から SnO_2 ならばHClとは反応しにくく、 SnO ならば反応しやすいことがわかっているため²⁵⁾、ごく表面だけが SnO_2 で、内部は SnO であることが示唆された。また、0.01Nの実験後を見ると、スパッタリング時間とともに比率の上がり方が異なる。これは標準試薬において SnO 、 SnCl_2 がアルゴンスパッタリングで還元を受け、金属スズが現れるが、その時の Sn (metal) /Sn (oxides, chlorides) の比率の

増加曲線は緩やかである。これに対して試薬の金属スズは直線的に増加する。したがって、この比率の増加曲線からも SnO や SnCl_2 が支配的に存在するのはスパッタリング時間で 500 秒くらいのところではないかと考えられた。

3) O/Sn (oxides, chlorides)

Figure 5.13 に実験前後の試料表面におけるスパッタリング時間と O/Sn (oxides, chlorides) との比率を示した。実験前の試料は全て最表面で O/Sn (oxides, chlorides) の比率が 2 以下であり、180 秒間のスパッタリングで比率は 1 を下回った。その後は 1N 塩酸プレコートを除いて 1 付近に収束した。実験後の試料は全て最表面では実験前よりも大きく、ほとんどの試料で 2.5 以上であり、表面は酸化された状態にあることがわ

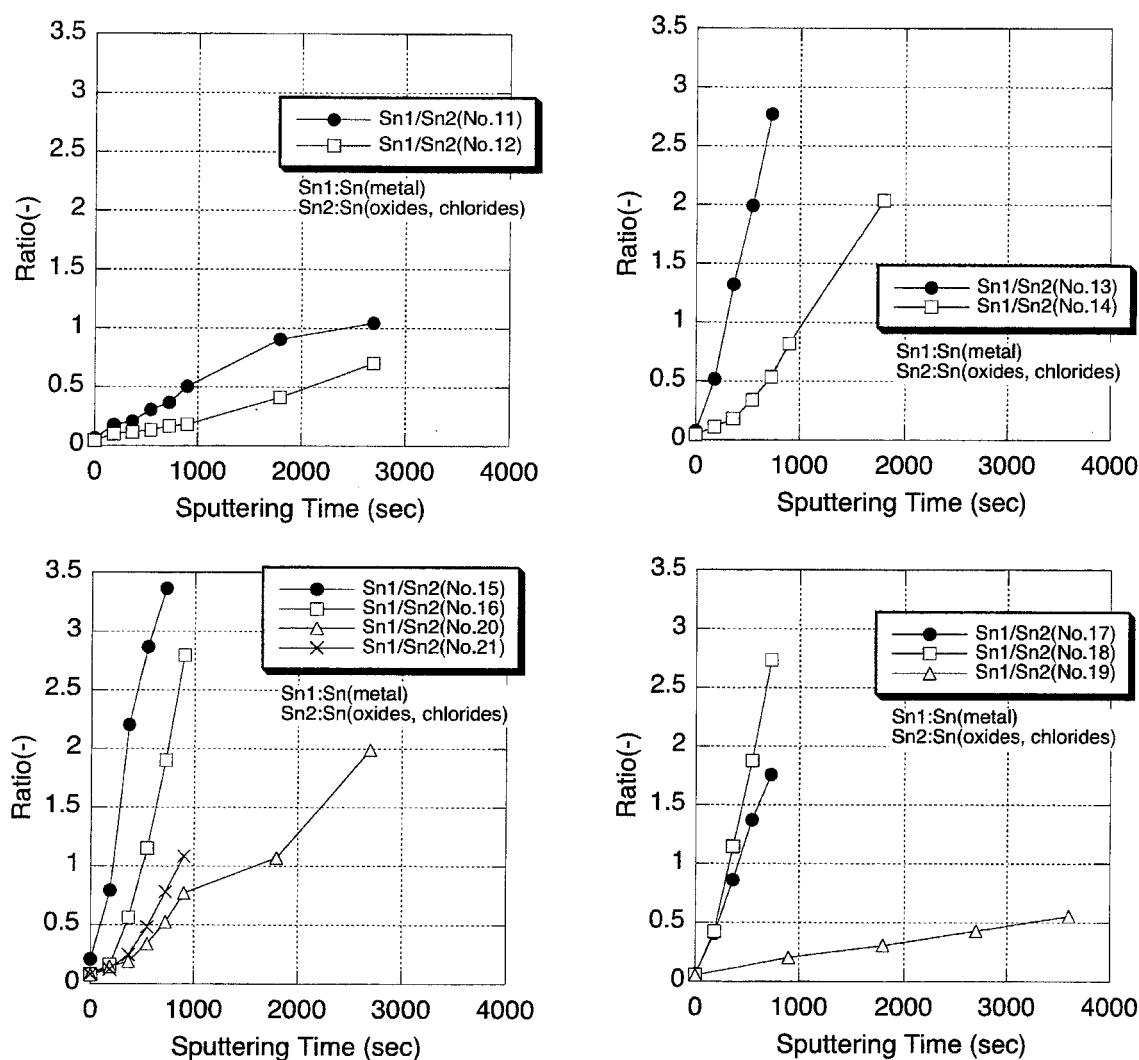


Figure 5.12 Depth Profiles Tin (0) to Tin(II,IV) Ratio Ratio on Spherical Tin Metal Impregnated with HCl Solution before and after Endurance Tests

かった。ただし、スパッタリングをするとすべての試料で比率は1前後となった。このことから、表面付近の極薄い層で SnO_2 が存在し、内部は SnO であると考えられた。

5.3.4 まとめ

新しく考案された乾式還元プロセスをもった水銀連続分析計で生じている反応をより明確にするために、乾式還元部分である金属スズの表面をX線光電子分光分析により特性化した。以下に本分析結果から得られた知見を示した。

- 1) 金属スズに約600ppmの塩化水素ガスを2時間通過させるより、1Nの塩酸に2時間浸漬させる方がより深くまで金属スズ表面を塩化させることができることがわかった。
- 2) 塩酸によりプレコートされた金属スズを、塩化第二水銀ガスおよび水蒸気を含んだ

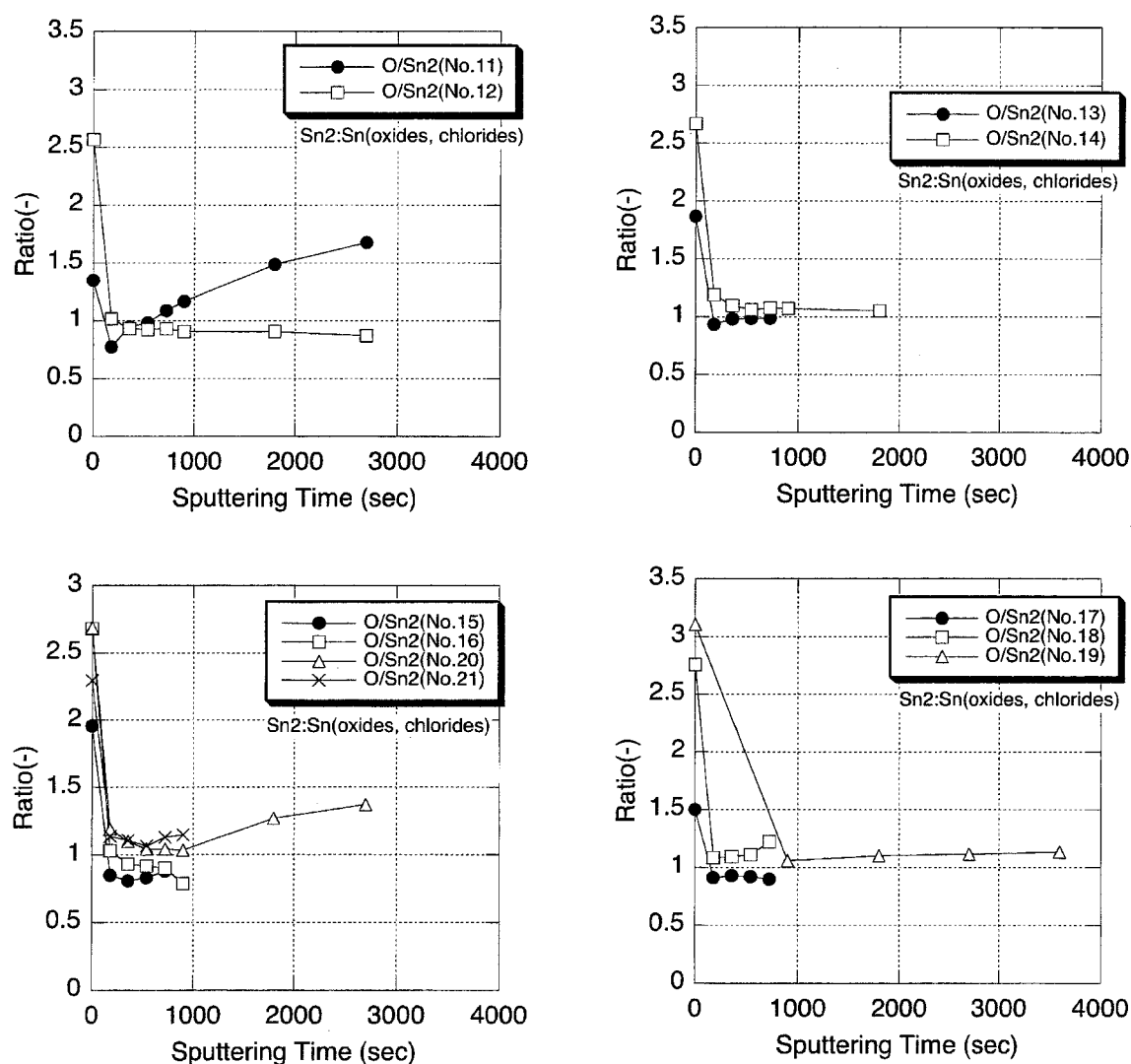


Figure 5.13 Depth Profiles Oxygen to Tin(II,IV) Ratio Ratio on Spherical Tin Metal Impregnated with HCl Solution before and after Endurance Tests

空気に曝した場合、表面に生成された塩化第一スズは空気あるいは水蒸気により、時間の経過とともに表面の塩素の割合は減少し、主に酸化スズに変化した。

3) アルゴンエッチングにより深さ方向分析を行った結果、表面は酸化第二スズが、深部は酸化第一スズが支配的であることがわかった。

4) 表面が塩化されている度合いによって、還元能の大きさが異なることがX線光電子分光分析結果からも示唆された。

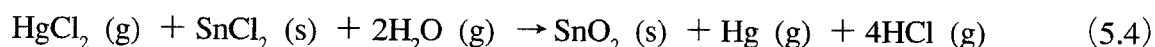
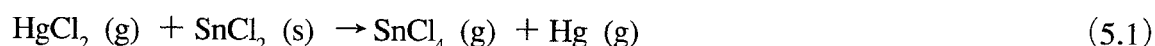
5.4 おわりに

本章では、粒状の金属スズを充填した乾式還元層における塩化第二水銀ガスの乾式還元に関する実験を行い、乾式還元プロセスに及ぼす影響因子の同定および乾式還元部で生じている反応を明らかにすること試みた。さらに乾式還元プロセスで生じている反応をより明確にするために、金属スズの表面をX線光電子分光分析により特性化した。以下に得られた主な成果について示す。

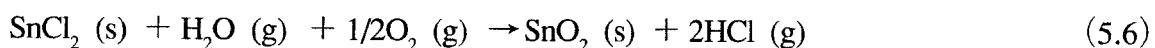
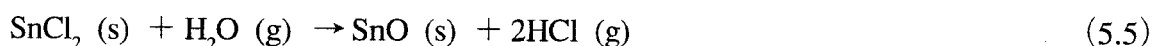
1) 塩化第二水銀ガスの金属スズによる乾式還元反応では、金属スズ表面の塩化されている割合が重要な因子であり、あらかじめ1N塩酸で金属スズ表面をプレコートすることが還元能の維持に効果的であった。金属スズに600ppmの塩化水素ガスを2時間通過させるより、1Nの塩酸に2時間浸漬させる方がより深くまで金属スズ表面を塩化させることができることがX線光電子分光分析よりわかった。

2) 乾式還元プロセスは、一酸化窒素には負の影響を受けることがわかり、実排ガスでは注意せねばならないことがわかった。また、ガス中の塩化水素は10ppm程度では、失活した還元能を回復させることはできないが、600ppm程度では短時間で回復させることができた。

3) 塩化第二水銀ガスは、塩化した粒状金属スズ表面において、次のような2種類の並行する還元反応によって金属水銀に還元される。



さらに、粒状金属スズの表面に形成された塩化第一スズは、次のような酸化反応によって消費される。これらの反応は上記の塩化第二水銀還元反応に比べて支配的に進むため、酸化反応が還元率低下の主たる原因であることが推測された。



これらの反応の進行比率は、式 (5.1) : 式 (5.4) : {式 (5.5) + 式 (5.6)} \div 1 : 1.6 : 10 であることが物質収支実験からわかった。

4) 表面に生成された塩化第一スズは空気あるいは水蒸気により、時間の経過とともに表面の塩素の割合が減少し、主に酸化スズに変化した。アルゴンエッチングにより表面は酸化第二スズが、深部は酸化第一スズが支配的であることがわかった。表面が塩化されている度合いによって、還元能の大きさが異なることがX線光電子分光分析結果からも示唆された。分析結果から推定される表面での反応は、実際の実験における物質収支から推定される反応と合致するものであった。

第5章参考文献

- 1) U. S. EPA:Mercury Study Report to Congress Vol.I Executive Summary, *EPA-452/R-97-003*, December (1997)
- 2) W. F. Fitzgerald, D. R. Engstrom, R. P. Mason and E. A. Nater: The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, pp.1-7 (1998)
- 3) <http://www.epa.gov/etv/test-event.htm>
- 4) 岩崎好陽、中浦久雄、谷川昇：排ガス中の水銀の連続測定法に関する研究、大気汚染学会誌、Vol.23、No.5、pp.293-298 (1988)
- 5) 谷川昇：都市ごみ焼却施設における大気汚染物質の自動計測器の特性評価と排出負荷量の解析、横浜国立大学学位論文 (1995)
- 6) 特許公報 (B2)、平 1-54655、(1989)
- 7) 占部武生：ごみ焼却炉内での元素、特に重金属類の挙動、衛生工学研究論文集、Vol.22、pp.49-59 (1986)
- 8) 占部武生、横川晴美：ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察、廃棄物学会論文誌、Vol.1、No.1、pp.10-18 (1990)
- 9) J. G. T. Bergstrom: Mercury Behaviour in Flue Gas, *Waste Management & Research*, Vol.4, No.4, pp.57-64 (1986)
- 10) 西谷隆司：ごみ焼却工場排ガス中の水銀処理技術の最新動向、PPM、No.4、pp.50-58 (1995)
- 11) 谷川昇、浦野紘平：都市ごみ焼却に伴う大気環境への水銀の排出量と排出削減量、廃棄物学会論文誌、Vol.9、No.5、pp.181-187 (1998)
- 12) B. Hall, P. Schager and J. Weesmaa: The Homogeneous Gas Phase Reaction of Mercury with Oxygen, and the Corresponding Heterogeneous Reactions in the Presence of Activated Carbon and Fly Ash, *Chemosphere*, Vol.30, No.4, pp.611-627 (1995)
- 13) 例えば、吉田裕、石川龍一、溝口行生：流動床式焼却施設におけるダイオキシン類の挙動、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.815-818 (1993)
- 14) D. R. Lide and H. P. R. Frederikse: CRC Handbook of Chemistry and Physics 75th ed., *CRC PRESS*, London (1995)
- 15) 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋：岩波理化学辞典第4版、岩波書店 (1995)
- 16) J. M. Quimby: Mercury Emissions Control from Combustion Systems, *86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, Denver Colorado, pp.13-18, June (1993)
- 17) 日本表面科学会編：X線光電子分光法、丸善、pp.1-50 (1998)
- 18) N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niumura, M. Shgematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima and Y. Nagasawa: Hanbook of of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *JEOL* (1991)
- 19) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg: Handbook

of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Perkin-Elmer Co.* (1979)

20) D. ブリッグス、M.P. シーア編、合志陽一、志水隆一監訳、表面分析研究会訳：表面分析上巻、アグネ承風社 (1990)

21) A. Proctor and P. M. A. Sherwood: Smoothing of Digital X-ray Photoelectron Spectra by an Extended Sliding Least-Squares Approach, *Analytical Chemistry*, Vol.52, pp.2315-2321 (1980)

22) P. A. Grutsch, M. V. Zeller and T.P. Fehlner: Photoelectron Spectroscopy of Tin Compounds, *Inorganic Chemistry*, Vol. 12, No.6 , pp.1431-1433 (1973)

23) A. W. C. Lin, N. R. Armstrong and T. Kuwana: X-ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides, *Analytical Chemistry*, Vol.49, No.8, pp.1228-1235 (1977)

24) H. Willemsen, D. F. Van de Vondel and G. P. Van der Kelen: An ESCA Study of Tin Compounds, *Inorganica Chimica Acta*, Vol.34, pp.175-180 (1979)

25) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances Part1, 2, *VCH*(1989)

第6章 結論

最後に、各章で得られた主な成果を総括し、今後の研究の展望について述べた。

第2章では、バグフィルタによる乾式排ガス処理システムを想定した実験室ベースでの装置を作成し、塩化第二水銀および金属水銀ガスの飛灰堆積層での除去に関する実験を行い、水銀の形態、雰囲気ガス、堆積層等の条件が与える影響を把握することを試みた。特に飛灰中の未燃炭素含有量について注目し、未燃炭素含有量と水銀除去率との関係を明らかにした後、未燃炭素の代用として活性炭を用いて模擬飛灰を作成し、飛灰堆積層での水銀に関する化学的な反応について同定することを試みた。以下に本章で得られた主な成果を示した。

1) 飛灰における除去特性

水銀除去に対して温度、未燃炭素量の2つの因子の影響が大きかった。温度は低温にすることで除去率は高くなり、また、温度を上下することで吸脱着現象を示した。未燃炭素量は除去率と正の相関をもち、水銀除去能を示すよい指標であると考えられた。

2) 活性炭添加における除去特性

温度、活性炭の混合割合、塩化水素の3つの因子が水銀除去に対し大きく影響を及ぼした。温度は低温にすることで除去率は高くなった。塩化第二水銀ガスの場合、塩化水素が微量である雰囲気下では活性炭の混合割合が1%で最大の除去率を示し、以後混合割合の増加につれて除去率の低下が認められた。塩化水素を高濃度で混合させた雰囲気下では活性炭の混合割合が増加しても除去率は非常に高率となった。金属水銀ガスの場合、塩化水素を高濃度で混合させると粉粒体通過後の水溶性水銀の割合が増加することから粉粒体中で塩化第一水銀および塩化第二水銀に形態が変化していることがわかり、この変化が除去率を向上させたと考えられた。両形態の水銀ガスともに塩化水素が高濃度である雰囲気下ではX線回折分析により活性炭上で塩化第一水銀が生成されることが推定された。

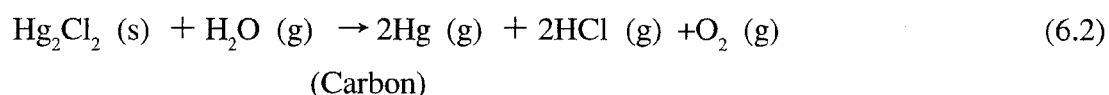
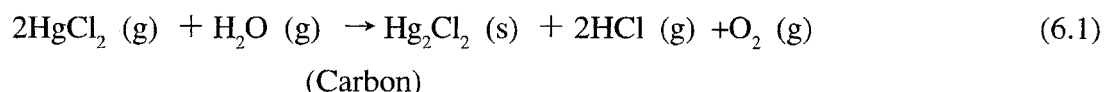
3) 飛灰における水銀の除去機構

焼成飛灰および未燃炭素（あるいは活性炭）だけでは水銀除去ができないことが、実験的に明らかにされ、未燃炭素（あるいは活性炭）と焼却飛灰中の成分の複合作用により水銀は除去されることがわかった。活性炭と純試薬との模擬飛灰による実験から、水銀除去に影響が大きい共存成分は塩化カルシウムであることを発見し、実飛灰においても活性炭と塩化カルシウムとの複合作用が主たる除去機構であると結論づけた。塩化カルシウムと活性炭の量的な関係が水銀除去に及ぼす影響を系統的に調べ、活性炭を一律5%の混合割合とした場合、塩化カルシウムは0.5%でほぼ100%の水銀除去率を示すこと、

塩化カルシウムの混合割合を1%とした場合、活性炭は5～7%程度で最も高い除去率を得ることができることがわかった。

模擬飛灰では、金属水銀は主にオキシ塩化水銀 ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$) として活性炭上に化学吸着されていた。また、少量ながら塩化第一水銀としても存在することがX線回折分析より明らかとなった。したがって、水銀は飛灰堆積層においては、金属水銀、酸化水銀、塩化第二水銀、塩化第一水銀、オキシ塩化水銀などの形態に変化し、複雑な反応が生じて固定化されることが本研究から示唆された。

飛灰における塩化第二水銀の除去機構について以下の2式に表現される2つの反応のモデル化を行った。この反応では塩化カルシウムに関する項を考慮していないが、塩化カルシウムは極めて少量で水銀除去率を安定的に向上させるものであり、活性炭含有量による項のみで、実際の反応をよく表現できた。反応速度定数の検討からは、(6.2) 式の反応が律速であると推定された。



第3章では、第2章と同様にバグフィルタによる乾式排ガス処理システムを想定した実験装置により、炭素に代わりうる水銀除去に有効な物質について検討した。次にその中で最も有効な物質であった硫化物についてその種類による水銀除去特性を把握するため、飛灰とは混合せずに硫化物とガス態水銀の反応性について実験的検討を行い、その除去機構を明らかにした。以下に主な成果を示した。

- 1) 未燃炭素を含まないように焼成した飛灰に塩化鉄および亜鉛化合物を5%添加した除去実験の結果、硫化亜鉛が高い水銀除去能を示した。温度の低下とともに除去率は高くなった。
- 2) 硫化亜鉛のみをフィルター層に充填し、塩化第二水銀ガスを通気させた場合と比べて、160℃付近では硫化亜鉛と焼成飛灰とを混合することにより水銀除去率は向上した。このことより、水銀の除去量は単純に硫化亜鉛の量のみで決まるわけではなく、焼成飛灰との混合効果が非常に大きいことが示された。
- 3) X線回折分析により、焼成した飛灰と硫化亜鉛の混合物に捕捉された水銀はその粉粒体表面で黒色硫化水銀として存在することがわかった。想定される除去機構は塩化第二水銀と硫化亜鉛との気固反応であると推測された。この反応の温度依存性については熱力学的検討からも裏付けられた。

4) 温度 160℃、水分率 20%、空気雰囲気にて設定した条件でさまざまな硫化物を実験することによって、硫化物によって水銀除去率が大きく異なり、80%以上の高除去率物質と 20%以下の低除去率物質に大きく二分化されることが分かった。特に、硫化カドミウム、硫化銅、硫化パラジウムは 180 分経過後でも出口濃度が $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であったため、水銀除去に非常に有効な物質であるといえる。

5) 硫化物ごとの除去率が Schürman 系列や水に対する溶解度で整理できるかどうかを試みたが、塩化第二水銀の場合のみ溶解度を指標として重金属硫化物と置換除去の傾向が示せた。温度と除去率の関係では、金属水銀と硫化亜鉛との反応を除いては、排ガス処理温度域では、低温にするほど除去率が高くなった。

6) 硫化物と水銀の反応において、共存する雰囲気中の水分、酸素の影響を実験的には、あまりはっきりとした傾向が示されなかったが、熱力学の観点からの検討では、酸素の影響は大きいものと考えられた。また、X 線光電子分光分析および実験後の表面の色から、水銀は硫化物と反応し、黒色硫化水銀の形態で捕集されることがわかった。黒色硫化水銀は他の水銀化合物と比べると、熱的に安定であるといえるが、160℃付近においても一定の濃度を示し、比較的低温で分解し、金属水銀を放出することがわかった。

第 4 章では、まず、実際の都市ごみ焼却施設に併設されたバグフィルタテスト機により、活性炭噴霧の位置および活性炭噴霧濃度、排ガス温度、差圧がバグフィルタでの水銀除去にどのような影響を及ぼすかを把握することを試みた。また得られたデータを重回帰分析し、水銀除去率を予測するモデル式をたて、各パラメータの水銀除去率への寄与を評価した。次に現状では流動床式焼却炉排ガス中の水銀を含めた重金属除去のデータは少ないことから実際の流動床焼却施設において水銀除去に対する活性炭噴霧効果を検討した。さらに、活性炭噴霧後の飛灰を採取し、ラボスケールの実験装置で水銀ガス除去実験を行い、実施設で見られた効果を再確認することを試みた。以下に、主な成果を示した。

1) バグフィルタ入口の水銀濃度は $1.5 \sim 459 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、算術平均濃度は $32.6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であった。累積相対頻度の 50% 時の濃度は $14.3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であった。

2) 活性炭噴霧位置はスプレー塔内部と出口とに分けて実験を行ったが、水銀除去率には統計的有意差は認められなかった。活性炭噴霧の有無には統計的有意差が認められ、噴霧しない時に比べて、20~30% 以上除去率が高くなった。 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ の吹き込み量で 70% 以上削減できることがわかった。

3) 排ガス温度は低くなると水銀除去率が高くなる傾向があった。差圧については、排ガス温度により除去率への差圧の影響が異なった。入口濃度が濃度が下がると除去率は極端に下がり、その関係は Langmuir 型の吸着等温式の形により整理できることがわかった。

4) 測定した90データを用いて、 $\ln(100-\eta)$ を目的変数として、重回帰分析を行った結果、排ガス温度、活性炭噴霧濃度、入口水銀濃度が説明変数として採用され、式(6.3)に示す予測式が得られ、重相関係数は0.859で、自由度調整済み寄与率は0.726であった。水銀除去率が低い場合は、予測値と観測値の解離が大きかったが、除去率80%以上の場合においては、予測値と観測値は良く一致していた。また、入口水銀濃度および活性炭噴霧濃度の除去率への寄与が大きかった。

$$\ln(100-\eta) = -7.62 + 5.02(FR) + 0.0268(Temp) - 0.292(AC)^{0.321} + 0.782 \times \ln\left(\frac{100}{1+0.765Hg_{in}}\right) \quad (6.3)$$

η : 水銀除去率 (%)

FR : ろ過速度 (m/min)

Temp : 排ガス温度 (°C)

AC : 活性炭噴霧濃度 (mg/Nm³)

Hg_{in} : 入口水銀濃度 (μ g/Nm³)

5) 予測式から得られた水銀除去率から、排ガス温度が高く、入口水銀濃度が高い場合は、活性炭噴霧の効果が高いことが示された。

6) 流動床式焼却炉におけるバグフィルタ実機による水銀除去実験においても活性炭噴霧の効果が確認された。50mg/Nm³で十分効果があることが確認された。消石灰の吹き込みは水銀除去に影響を与えないことが確認された。

7) B、C両施設において金属水銀の除去率の方が塩化第二水銀の除去率よりも高く、流動床焼却飛灰はストーカ焼却飛灰よりも塩化作用が大きいと考えられた。

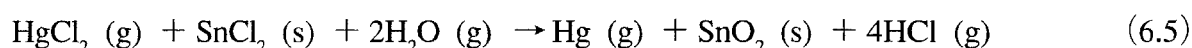
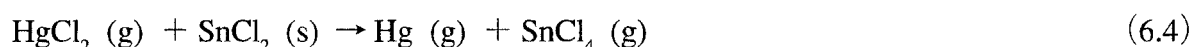
第5章では、排ガス中の水銀濃度を連続的にモニタリングする方法として乾式還元プロセスを用いた水銀連続分析計を実用化するために、必要な塩化水素濃度、水分率、還元部温度の因子が還元能にどのような影響を与えるかを把握することを目的として、実験室内で模擬ガスを用いた塩化第二水銀ガスの乾式還元実験を行った。さらに、乾式還元部内の金属スズ表面で生じている反応を表面分析方法の一つの手法であるX線光電子分光分析装置を用いて分析し、還元実験の結果および金属スズのプレコート手法についての検討を行った。以下に得られた主な成果について示した。

1) 塩化第二水銀ガスの金属スズによる乾式還元反応では、金属スズ表面の塩化されている割合が重要な因子であり、あらかじめ1N塩酸で金属スズ表面をプレコートすることが還元能の維持に効果的であった。金属スズに600ppmの塩化水素ガスを2時間通過させるより、1Nの塩酸に2時間浸漬させる方がより深くまで金属スズ表面を塩化させること

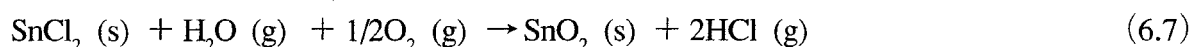
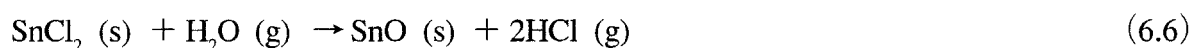
ができることがX線光電子分光分析よりわかった。

2) 乾式還元プロセスは、一酸化窒素には負の影響を受けることがわかり、実排ガスでは注意せねばならないことがわかった。また、ガス中の塩化水素は10ppm程度では、失活した還元能を回復させることはできないが、600ppm程度では短時間で回復させることができた。

3) 塩化第二水銀ガスは、塩化した粒状金属スズ表面において、次のような2種類の並行する還元反応によって金属水銀に還元される。



さらに、粒状金属スズの表面に形成された塩化第一スズは、次のような酸化反応によって消費される。これらの反応は上記の塩化第二水銀還元反応に比べて支配的に進むため、酸化反応が還元率低下の主たる原因であることが推測された。



これらの反応の進行比率は、式(6.4)：式(6.5)：{式(6.6) + 式(6.7)} \div 1：1.6：10であることが物質収支実験からわかった。

4) 表面に生成された塩化第一スズは空気あるいは水蒸気により、時間の経過とともに表面の塩素の割合が減少し、主に酸化スズに変化した。アルゴンエッチングにより表面は酸化第二スズが、深部は酸化第一スズが支配的であることがわかった。表面が塩化されている度合いによって、還元能の大きさが異なることがX線光電子分光分析結果からも示唆された。分析結果から推定される表面での反応は、実際の実験における物質収支から推定される反応と合致するものであった。

本研究から飛灰中の未燃炭素が水銀除去に非常に効果的な物質であることがわかった。しかし、現実的な問題としては未燃炭素含有量は焼却炉の燃焼状態を反映するもので、この量が大きいと燃焼状態が悪いことを意味し、ダイオキシン類等の別の微量有機汚染物質の生成源となりうることが懸念される。したがって、水銀に代表されるような低沸点の重金属と微量有機汚染物質の排ガスからの除去はトレードオフの関係にあるといえる。他の微量有機汚染物質も飛灰による吸着を除去原理にした場合は未燃炭素からの生成速度が未燃炭素による除去速度上回った場合には、排ガス中に残留させることに意味がでてくるが、現在の包括的な汚染防止策の方向としては未燃炭素は前段の二次燃焼室にて完全燃焼させて、飛灰中にはほとんどないような状態にすることが望まれている。本研究で用いた焼成させた飛灰は800℃、1時間、空気雰囲気中で焼成したものであるため極端

な例ではあるが、究極には飛灰はこのような灰に近くなるものと推測される。したがって、今後はダイオキシン類などの他の微量汚染物質の制御も考慮すると、都市ごみ焼却排ガス中の水銀除去はバグフィルタでの活性炭噴霧がやはり主流となっていくと考えられる。ダイオキシン類の 0.1ng-TEQ/Nm^3 という基準を保証せねばならないことから、今後は活性炭吸着塔も普及すると考えられる。湿式スクラバーによる除去も有効な方法ではあるが、スクラバー内の充填物にダイオキシン類が強く吸着するなどのメモリー効果が指摘され、また大量の排水を処理する設備を併設せねばならないことから、下水処理場などが周辺にない清掃工場などでは採用が難しい状況になっている。しかし、現時点で水銀回収装置が実用化されているのは湿式スクラバーによるものだけであり、最終的な水銀のクロード化を行うには良い方法である。今後はバグフィルタから排出された飛灰中の水銀の回収や活性炭吸着塔からの回収などの研究が期待される。特にこれからは水銀を含めた重金属類だけでなく、ダイオキシン類などの有機汚染物質についても同時に処理できるようなシステムの構築が望まれており、水銀の回収についてもこの枠組みの中で検討されていくことが望ましい。

最後に、第1章で述べたように水銀の地球規模での循環は周知の事実であり、一旦大気中へ放出された水銀は湖沼などに入りこみメチル化し、魚などに蓄積される。ゆえに、固定発生源からの水銀濃度については常にモニタリングする必要がある、低濃度まで精度よくまた簡易で安価でメンテナンスのかからない水銀モニタリング装置の開発が急務である。さらに、今後できる限りの大気中への放出を下げるためには、本研究のような発生源での抑制対策とともにさらに上流側の製品内での水銀低減あるいは水銀をフリーにするような努力がより一層望まれる。

謝辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科衛生工学専攻在学中ならびにその後に奉職させていただきました同工学研究科環境工学専攻（環境システム工学講座都市代謝工学分野）において行った研究成果をまとめたものです。

この間、終始一貫して熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科環境工学専攻教授武田信生博士には心から感謝いたします。本研究における実験から最終的な論文作成まで、数え切れないくらいの適切なご助言をいただき、お世話になりました。重ねて謝意を表します。

京都大学環境保全センター教授高月紘博士には、本論文の作成にあたり、適切なご助言、ご指導をいただきました。深く感謝いたします。

京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻教授森澤眞輔博士には、本論文の作成、取りまとめにあたり、懇切丁寧なご指導いただきました。深く感謝いたします。

また、研究当初におきましては、本研究の機会をお与えいただき、熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました京都大学名誉教授平岡正勝博士には深く感謝いたします。

そして、立命館大学エコテクノロジー研究センター客員研究員岡島重伸博士、京都大学大学院工学研究科環境工学専攻助教授藤原健史博士、独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター長酒井伸一博士には本研究に関する数々のご助言を賜りました。ここに改めて謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、第2章および第3章におきましては早稲田大学理工学部教授永田勝也博士をはじめとする（財）廃棄物研究財団の「高効率かつコンパクトな排ガス処理技術開発プロジェクト」委員の皆様、特に様々な面からご助言をいただいた川崎重工業（株）の守岡修一氏、（株）クボタの木村哲雄氏、（株）タクマの中川伊造氏、日立造船（株）の村川忠夫氏、小畑博氏、ユニチカ（株）の井上卓氏、勝浦英雄氏に深謝いたします。さらに、実験装置の製作および調整にご協力いただいた星野宗弘氏をはじめとする日本インスツルメンツ（株）の皆様、共同実験および分析方面でお世話になりました（財）日本品質保証機構の皆様、（株）ユニチカリサーチラボ（現ユニチカ（株））の皆様に深く感謝いたします。また、実験作業におきましては当時当研究室の学生であった田中康司氏（現 京都府）、萩原隆史氏（現 読売新聞社）、島岡豊氏（現 愛知県）に大変お世話になりました。ありがとうございました。

第4章におきましては、現場の提供およびデータ採取および解析の面においては、（株）クボタの木村哲雄氏、倉田雅人氏、佐藤淳氏および（株）神戸製鋼所の河端博昭氏、伊藤正氏、山形成生氏に大変お世話になりました。ここに改めて謝意を表します。

第5章におきましては、実験に関する数多くのご助言を日本インスツルメンツ（株）の星野宗弘氏、谷田幸次氏にいただき、深く感謝いたします。また、実験作業におきましては島岡豊氏（現 愛知県）にお世話になりました。ありがとうございました。

この他にも、当研究室諸先輩および後輩を初めとする多くの方々のご尽力、ご指導があつて本論文をまとめることができました。ここに、改めて感謝する次第です。最後に、妻・史子をはじめ家族の温かな理解に深く感謝いたします。

Appendix I

ラプラス変換による誘導

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{u}{f} \frac{\partial C_s}{\partial z} - k_{12} A^n C_s$$

$$B.C. \quad C_s(t, 0) = C_{s0} \quad I.C. \quad C_s(0, z) = 0.0$$

両辺をラプラス変換すると

$$sF = -\frac{u}{f} \frac{dF}{dz} - k_{12} A^n F$$

ただし、 $\mathcal{L}[C_s] = F$ 、 $\mathcal{L}\left[\frac{\partial C_s}{\partial t}\right] = sF$ 、 $\mathcal{L}\left[\frac{\partial C_s}{\partial z}\right] = \frac{dF}{dz}$ であるから、

$$(s + k_{12} A^n)F = -\frac{u}{f} \frac{dF}{dz}$$

$$\frac{1}{F} dF = -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} dz$$

$$F = D_1 \exp\left\{-\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z\right\} \quad D_1 \text{は積分定数}$$

境界条件より、 $\mathcal{L}[C_s(t, 0)] = F(s, 0) = \frac{C_{s0}}{s}$

ゆえに、

$$F = \frac{C_{s0}}{s} \exp\left\{-\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z\right\}$$

両辺を逆ラプラス変換すると、

$$\mathcal{L}^{-1}[F] = \mathcal{L}^{-1}\left[C_{s0} \exp\left(-\frac{f k_{12} A^n}{u} z\right) \cdot \frac{1}{s} \exp\left(-\frac{fz}{u} s\right)\right]$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{1}{s} \exp\left(-\frac{fz}{u} s\right)\right] = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < \frac{fz}{u} \\ 1 & \frac{fz}{u} \leq t \end{cases}$$

ゆえに、(4.3) 式は以下の式のように誘導される。

$$C_s = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < \frac{fz}{u} \\ C_{s0} \exp\left(-\frac{f k_{12} A^n}{u} z\right) & \frac{fz}{u} \leq t \end{cases}$$

次に、(4.5) 式の誘導

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{f}{\rho} k_{12} A^n C_s - k_{23} A^m Q$$

B.C. $Q(t, 0) = 0.0$ I.C. $Q(0, z) = 0.0$

両辺をラプラス変換すると

$$sG = \frac{f}{\rho} k_{12} A^n \frac{C_{s0}}{s} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\} - k_{23} A^m G$$

$$(s + k_{23} A^m) G = \frac{f}{\rho} k_{12} A^n \frac{C_{s0}}{s} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$$

$$G = \frac{f k_{12} A^n C_{s0}}{\rho s(s + k_{23} A^m)} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$$

$$G = \frac{f k_{12} A^n C_{s0}}{\rho} \exp \left\{ -\frac{f k_{12} A^n}{u} z \right\} \cdot \frac{1}{s(s + k_{23} A^m)} \exp \left\{ -\frac{fz}{u} s \right\}$$

ただし、 $\mathcal{L}[Q] = G$ 、 $\mathcal{L}\left[\frac{\partial Q}{\partial t}\right] = sG$ 、 $[C_s] = \frac{C_{s0}}{s} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$ とする。

両辺を逆ラプラス変換すると、

$$\mathcal{L}^{-1}[G] = \frac{f k_{12} A^n C_{s0}}{\rho k_{23} A^m} \exp \left\{ -\frac{f k_{12} A^n}{u} z \right\} \cdot \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s} \exp \left(-\frac{fz}{u} s \right) - \frac{1}{s + k_{23} A^m} \exp \left(-\frac{fz}{u} s \right) \right]$$

ここで、

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s} \exp \left(-\frac{fz}{u} s \right) \right] = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < \frac{fz}{u} \\ 1 & \frac{fz}{u} \leq t \end{cases}$$

$$\mathcal{L}^{-1} [\exp(-as) G(s)] = \begin{cases} 0 & t < a \\ g(t-a) & a \leq t \end{cases}$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s + k_{23} A^m} \right] = \exp(-k_{23} A^m t)$$

より、

$$Q = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < \frac{fz}{u} \\ \frac{f k_{12} A^n C_{s0}}{\rho k_{23} A^m} \exp \left\{ -\frac{f k_{12} A^n}{u} z \right\} \left[1 - \exp \left\{ -k_{23} A^m \left(t - \frac{fz}{u} \right) \right\} \right] & \frac{fz}{u} \leq t \end{cases}$$

と誘導される。

次に (4.6) 式の誘導

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = -\frac{u}{f} \frac{\partial C_x}{\partial z} + \frac{\rho}{f} k_{23} A^m Q$$

$$B.C. \quad C_x(t, 0) = 0.0 \quad I.C. \quad C_x(0, z) = 0.0$$

両辺をラプラス変換する。

$$sH = -\frac{u}{f} \frac{dH}{dz} + \frac{\rho}{f} k_{23} A^m \frac{f k_{12} A^n C_{s0}}{\rho s(s + k_{23} A^m)} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$$

$$\text{ただし、} \mathcal{L}[C_x] = H, \quad \mathcal{L}\left[\frac{\partial C_x}{\partial t}\right] = sH, \quad \mathcal{L}\left[\frac{\partial C_x}{\partial z}\right] = \frac{dH}{dz},$$

$$\mathcal{L}[Q] = \frac{f k_{12} A^n C_{s0}}{\rho s(s + k_{23} A^m)} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$$

$$\frac{dH}{dz} = -\frac{sf}{u} H + \frac{f k_{23} A^m k_{12} A^n C_{s0}}{us(s + k_{23} A^m)} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$$

ここで右辺1項目および2項目から、解の形を以下のように仮定する。

$$H = a \cdot \exp \left\{ -\frac{fz}{u} s \right\} + b \cdot \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\}$$

これを上式に代入してa、bを決定する。

$$\begin{aligned} \text{左辺} \quad \frac{dH}{dz} &= -\frac{sf}{u} a \exp \left\{ -\frac{fz}{u} s \right\} - b \frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\} \\ &= -\frac{sf}{u} \left[a \exp \left\{ -\frac{fz}{u} s \right\} + b \cdot \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\} \right] \\ &\quad + \frac{f k_{23} A^m k_{12} A^n C_{s0}}{us(s + k_{23} A^m)} \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} z \right\} \end{aligned}$$

右辺

まずbについて、

$$-b \frac{f(s + k_{12} A^n)}{u} = -\frac{sf b}{u} + \frac{f k_{23} A^m k_{12} A^n C_{s0}}{us(s + k_{23} A^m)}$$

$$b = -\frac{k_{23} A^m C_{s0}}{s(s + k_{23} A^m)}$$

次に、aについて、

$$\mathcal{L}[C_x(t, 0)] = H(s, 0) = 0 \text{ より、}$$

$$H(s, 0) = a - \frac{k_{23} A^m C_{s0}}{s(s + k_{23} A^m)} = 0$$

$$a = \frac{k_{23}A^m C_{s0}}{s(s + k_{23}A^m)}$$

ゆえに、

$$H = \frac{k_{23}A^m C_{s0}}{s(s + k_{23}A^m)} \left[\exp \left\{ -\frac{fz}{u}s \right\} - \exp \left\{ -\frac{f(s + k_{12}A^n)}{u}z \right\} \right]$$

逆ラプラス変換すると、

$$\mathcal{L}^{-1}[H] = C_{s0} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n}{u}z \right) \right\} \cdot \mathcal{L}^{-1} \left[\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + k_{23}A^m} \right) \exp \left(-\frac{fz}{u}s \right) \right]$$

ここで、

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\exp(-as)H(s) \right] = \begin{cases} 0 & t < a \\ h(t-a) & a \leq t \end{cases}$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s + k_{23}A^m} \right] = \exp(-k_{23}A^m t)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s} \exp \left(-\frac{fz}{u}s \right) \right] = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < \frac{fz}{u} \\ 1 & \frac{fz}{u} \leq t \end{cases}$$

より、

$$C_x = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < \frac{fz}{u} \\ C_{s0} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{fk_{12}A^n}{u}z \right) \right\} \left[1 - \exp \left\{ -k_{23}A^m \left(t - \frac{fz}{u} \right) \right\} \right] & \frac{fz}{u} \leq t \end{cases}$$

と誘導される。

関連発表論文リスト

審査付き論文

1. 高岡昌輝、武田信生、岡島重伸：飛灰等の粉粒体による排ガス中の水銀除去に関する基礎的研究、廃棄物学会論文誌、Vol.6、No.6、pp.235-244 (1995)
2. 高岡昌輝、武田信生：飛灰構成物質の排ガス中の水銀除去能に関する研究、廃棄物学会論文誌、Vol.10、No.6、pp.341-350 (1999)
3. 高岡昌輝、武田信生、藤原健史：模擬飛灰を用いた金属水銀ガスの除去機構に関する実験的研究、大気環境学会誌、Vol.35、No.1、pp.51-62 (2000)
4. Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, Yutaka Shimaoka and Takeshi Fujiwara: Removal of Mercury in Flue Gas by the Reaction with Sulfide Compounds, *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 73, Nos1-2, pp.1-16 (2000)
5. 高岡昌輝、島岡豊、星野宗弘、武田信生、藤原健史：乾式還元プロセスを用いた燃焼排ガス中の水銀連続分析装置に関する研究、大気環境学会誌、Vol.35、No.6、pp.332-342 (2000)
6. 高岡昌輝、谷垣信宏、武田信生、藤原健史：粒径別に分画された都市ごみ焼却飛灰の特性、環境衛生工学研究、Vol.15、No.1、pp.30-42 (2001)
7. 高岡昌輝、島岡豊、武田信生、藤原健史：X線光電子分光分析による水銀連続分析装置内スズ表面での反応機構の解明、分析化学、Vol.50、No.7、pp.501-507 (2001)

総説・解説

1. Masaki Takaoka: Research Concerning Elimination of Mercury in Flue Gases Using a Filter Layer, *The Rigaku Journal*, Vol.10, No.1, pp.36-44 (1993)
2. 高岡昌輝：フィルター層による排ガス中の水銀除去に関する研究、理学電機ジャーナル、Vol.24、No.2、pp.39-46 (1993)

研究発表

1. 加藤秀平、岡島重伸、高岡昌輝：粉粒体による水銀除去に関する実験的研究（第1報）、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.123-125 (1992)
2. 武田信生、加藤秀平、中川伊造：粉粒体による水銀除去に関する実験的研究（第2報）、第13回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.126-128 (1992)
3. 平岡正勝、武田信生、高岡昌輝：粉粒体による排ガス中の水銀除去機構に関する研究、環境衛生工学研究、Vol.7、No.3、pp.252-257 (1993)
4. 平岡正勝、武田信生、高岡昌輝、山田二郎：粉粒体による排ガス中の水銀除去機構に関する研究、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.635-638 (1993)

5. 武田信生、高岡昌輝、萩原隆史：活性炭添加による金属水銀ガスの除去機構に関する研究、第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.298-300 (1994)
6. 島岡豊、高岡昌輝、武田信生：硫化物との反応を利用した金属水銀ガスの除去に関する基礎的研究、環境衛生工学研究、Vol.10、No.3、pp.161-166 (1996)
7. Masaki Takaoka and Nobuo Takeda: Removal of Mercury in Flue Gas by the Reaction with Sulfide Compounds, *1st Kyoto University - Tsinghua University Joint Conference on Energy and Environment*, pp.107-112, November 15-16 (1999)
8. 高岡昌輝、武田信生：飛灰構成物質の排ガス中の水銀除去能に関する研究、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.633-635 (2000)
9. 高岡昌輝、武田信生：燃焼発生源からの水銀の排出、環境衛生工学研究、Vol.15、No.3、pp.18-23 (2001)
10. Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, Takeshi Fujiwara, Masato Kurata and Tetsuo Kimura: Control of Mercury Emission from Municipal Solid Waste Incinerator in Japan, *The A&WMA Speciality Conference on Mercury Emissions: Fate, Effects, and Control* (2001)